Série VIII. — Tome V. N° 7. Juillet 1944

LE JOURNAL DE PHYSIQUE

ET

LE RADIUM

LA LOI DE BEER ET LE SPECTRE D'ABSORPTION MOLÉCULAIRE DE QUELQUES VAPEURS. ÉTUDE EXPÉRIMENTALE

Par Michel KANTZER.

Sommaire. — Étude des variations du coefficient d'extinction moléculaire de la vapeur d'oxychlorure de chrome. L'absorption continue suit la loi de Beer. Les raies se classent en trois séries : la série A suit la loi de Beer, les séries B et C s'en écartent. La série B suit une loi en $\varepsilon = k\,C^{0,3}$ et la série C une loi en $\varepsilon = k\,C^{0,5}$. La position des raies est invariable.

Même étude sur le spectre du brome. Toutes les arêtes visibles appartiennent au même état initial, conformément à la remarque de Ushida et Ota. Pour toutes, ε décroît quand la densité de vapeur augmente, suivant une loi unique qui est indiquée. L'absorption continue suit la loi de Beer. La position des raies est invariable.

Ces phénomènes permettent une interprétation du spectre du chlorure de chromyle et la classification des états énergétiques de sa molécule.

Ces résultats, joints à ceux précédemment publiés dans la littérature, font préciser les conditions d'application de la loi de Beer : elle n'est valable que pour les transitions électroniques partant du niveau fondamental de la molécule.

Cette remarque conduirait à une nouvelle méthode d'analyse des spectres d'absorption moléculaires.

En présence d'un gaz étranger transparent et chimiquement inactif, les coefficients d'extinction moléculaire du brome, du chlorure de chromyle et du monochlorure d'iode varient considérablement. Ils passent par un maximum d'autant plus net que la densité initiale de la vapeur est plus faible et que l'énergie mise en jeu dans la transition est plus forte. Le rapport de la densité de la vapeur à la pression du gaz correspondant au maximum est constant et varie en raison inverse de la masse moléculaire du gaz étranger. La position des raies est invariable.

Ces lois permettent d'orienter la technique des dosages spectroscopiques en milieu gazeux, en particulier dans l'étude des équilibres chimiques.

Introduction.

Lorsqu'on veut utiliser la spectroscopie d'absorption à des dosages quantitatifs de gaz ou de vapeurs, on se trouve en face d'une difficulté capitale : la loi de Beer s'applique-t-elle ou non aux corps envisagés, dans les conditions réalisées ?

Les nombreux auteurs qui s'en sont occupés ont trouvé des résultats discordants.

Cette incohérence provient sans doute en partie de ce que sous le terme absorption, on confond souvent l'absorption générale, l'absorption d'une raie et l'absorption à l'intérieur d'une bande (liée généralement à la largeur des raies) et que, d'autre part, les conditions physiques expérimentales de l'étude ne sont pas assez indiquées (température, source de lumière, pouvoir de résolution, etc.).

Ce travail a pour but de rechercher comment varie l'absorption d'une vapeur en fonction de sa densité ou de la pression d'un gaz étranger sans action chimique sur elle.

Je publie ici un premier groupe de résultats relatifs les uns au brome, qui a fait l'objet de plusieurs études antérieures, les autres à des corps non encore étudiés sous ce rapport : monochlorure d'iode et chlorure de chromyle.

Cet article est le résumé d'un Mémoire présenté comme Thèse à la Faculté des Sciences de Paris [1].

I. — Mesure expérimentale des constantes d'absorption.

Les définitions utilisées sont celles admises généralement. Le coefficient a_ν d'absorption relatif à la fréquence ν est donné par l'expression de l'intensité

lumineuse I_ν qui subsiste de l'intensité initiale I_ν^0 après passage à travers une couche absorbante finie d'épaisseur x :

$$I_\nu = I_\nu^0 . 10^{-a\nu x}.$$

La densité optique de cette couche sera

$$d = \log_{10} \frac{I_\nu^0}{I_\nu} = a x.$$

Si la loi de Beer est suivie, le coefficient a est proportionnel à la densité massique de l'absorbant, c'est-à-dire au nombre c de molécules par unité de volume. On définit ainsi par la relation $d = \varepsilon c x$ le coefficient ε d'extinction moléculaire.

L'intensité d'une raie d'absorption est définie comme la probabilité pour qu'une molécule participe à l'absorption des différentes radiations qui la composent.

J'ai utilisé la photométrie photographique à temps de pose constant, avec les précautions actuellement bien connues nécessitées par cette méthode.

Le spectrographe utilisait un réseau concave de 1 m de rayon, monté suivant la méthode du cercle de Rowland. Le nombre des traits était de 17 000, sur une longueur de 4,5 cm. Presque tous les clichés ont été pris en deuxième ordre, avec une dispersion sur la plaque d'environ 12,8 Å/mm et un pouvoir de résolution théorique de 34 000. J'ai aussi utilisé le même réseau original de Rowland en montage stigmatique [2]. La fente était à l'infini et le réseau donnait comme dans le cas précédent, des spectres normaux. Le réseau employé en deuxième ordre donnait ici une dispersion sur la plaque de 24,2 Å/mm, avec une séparation certaine sur les plaques utilisées de 0,75 Å.

La partie antérieure des spectrographes comprenait la source, les éléments optiques proprement dits et les tubes d'absorption. La source continue était constituée par une lampe d'auto Yvel de 75 W, à filament spirale mince et court, alimentée par le secteur alternatif. Son régime (10 V) était contrôlé par un électromètre Curie monté en idiostatique entre ses bornes. On pouvait suivre à cette époque et corriger parfaitement les variations du secteur. Le flux lumineux de la lampe a été contrôlé avant et après chaque série de mesures. Je photographiais le spectre d'une lampe étalon sous des diaphragmes ou des grilles D_1, D_2 donnant une courbe d'étalonnage. Je photographiais la lampe d'usage sur la même plaque avec un diaphragme choisi pour que la courbe obtenue tombe bien au milieu des précédentes. La lampe étalon a fonctionné environ 8 h au total. Je l'ai comparée de temps à autre à une lampe étalon primaire pour m'assurer de sa constance.

Dans le montage de Rowland, l'inégalité d'éclairement de la fente qui résulte de la spirale du filament n'était pas gênante pour l'examen photométrique ultérieur de la plaque, grâce à l'astigmatisme du réseau. Dans le montage stigmatique, a brillance non uniforme du filament donnait une bande spectrale qui n'était pas uniformément éclairée. En réalité, comme l'ensemble optique précédant la fente n'était pas rigoureusement stigmatique pour toute la hauteur du filament, à la condition de prendre sur la plaque une bande spectrale de faible hauteur (3 mm), l'éclairement était assez uniforme pour que le microphotomètre n'y décelât aucune variation.

Les éléments optiques produisaient un faisceau parallèle sur lequel on plaçait les tubes d'absorption, les filtres et les réducteurs d'intensité (grilles neutres ou diaphragmes à volets mobiles). Les cuves d'absorption, en pyrex, étaient entièrement soudées et, dans le cas où elles possédaient un robinet ou un rodage, le graissage était assuré par du graphite mou pour éviter toute vapeur parasite.

Les mesures de densité des plaques photographiques ont été faites sur le microphotomètre de Lambert et Chalonge.

Étant donné que pour les trois spectres dont il sera question, le coefficient d'absorption varie très vite avec la longueur d'onde, le pouvoir de résolution pratique du spectrographe et du microphotomètre peuvent influer considérablement sur les résultats observés. Quoi qu'il en soit, j'ai souvent calculé les coefficients d'absorption et d'extinction moléculaire, surtout pour leur comparaison avec les résultats des auteurs dont le travail mentionne, comme le mien, les pouvoirs de résolution utilisés.

Erreurs. — M. Lambrey [3] a fait une étude très complète des causes d'erreur dans la microphotométrie photographique. L'erreur commise sur la densité de l'absorbant peut provenir de la détermination incorrecte de la densité photographique de la plaque (voile, erreurs faites au microphotomètre), de la valeur même de cette densité de plaque qui n'est pas celle qui aurait dû être (erreur sur le temps de pose et l'intensité de la source, hétérogénéité de la plaque dont toute la surface n'est pas conforme à l'étalonnage); elle peut provenir enfin du tracé de la courbe d'étalonnage (chaque point de la courbe est sujet aux erreurs ci-dessus, mais le tracé à l'aide de nombreux points minimise ces erreurs; méconnaissance de la densité exacte des réducteurs d'intensité).

Des considérations de M. Lambrey il résulte que, dans mes expériences, le microphotomètre mesure parfaitement la densité de la raie si sa fente microphotométrique ne couvre que l'intervalle spectral 0,3 Å, ce qui est possible à réaliser. Cette discussion suppose que l'amplificateur du microphotomètre a un fonctionnement bien constant dans le cours d'un enregistrement. On n'a alors à considérer que les écarts accidentels du spot. Par mesure de sécurité, toutes les mesures ont été contrôlées pour plusieurs points de chaque spectre à des époques différentes

de la vie des lampes, de celle de la cellule et de la décharge des accumulateurs.

L'addition des erreurs précédemment énumérées conduit, pour la densité optique de l'absorbant, à une erreur absolue, pratiquement indépendante de *d*, qui peut atteindre 0,03. Des moyennes d'un grand nombre de mesures améliorent beaucoup la précision, et il est certain, par exemple, que les nombres donnés aux paragraphes II, III et V traduisent très correctement l'allure des phénomènes étudiés.

II. — Coefficient d'extinction moléculaire de l'oxychlorure de chrome.

La préparation de ce corps a déjà été décrite dans un travail antérieur ainsi que la vérification spectroscopique de la pureté du produit obtenu [4]. Dans le même travail, j'avais déterminé le seuil de décomposition photochimique du chlorure de chromyle, décomposé par les radiations de longueur d'onde inférieures à 4200 Å. Pour éviter cette décomposition, j'ai placé, avant le tube d'absorption, un filtre convenable. Le spectre étudié ainsi descend jusqu'à 5000 Å, c'est-à-dire bien au delà de la limite 5420 Å des expérimentateurs antérieurs [5].

Comme je l'ai montré déjà [6], le spectre d'absorption de l'oxychlorure de chrome est sensible aux variations de température, ce qui permet d'ailleurs de tirer des conclusions sur les porteurs des bandes particulières qu'on y observe. Cette circonstance m'a obligé à travailler à température constante, toujours indiquée dans mes résultats numériques.

Le spectre se compose d'un grand nombre de bandes, non encore résolues, réparties entre 5016 et 5894 Å [7]. Une absorption générale s'étend certainement de 5894 à 6000 Å. Il existe peut-être enfin une absorption générale qui s'étendrait à tout le spectre, en dessous de 5894 Å.

J'ai montré que les raies se classent en trois séries, chaque série obéissant sensiblement à une loi de Deslandres : formules et discussion de leur validité ont été publiées en leur temps [4], [6].

Méthode de la cuve multiple. — Cette cuve est constituée par six tubes parallèles communiquant entre eux, de longueur différente x_1, x_2, x_3, ... Ils sont successivement remplis aux densités c_1, c_2, c_3, ..., et les spectres correspondants sont photographiés. En principe, on s'arrange pour que les produits cx gardent une valeur constante quand x diminue et que c augmente. Le nombre des molécules rencontrées par la lumière incidente reste ainsi constant alors que la proximité mutuelle de ces molécules varie. Pour chaque valeur de c établie dans les six tubes communicants, j'obtenais six densités optiques correspondant aux six longueurs et je traçais la courbe d, x. A chaque valeur de c, on obtient ainsi une courbe : toutes ces courbes s'étagent sur un graphique (*fig.* 1). En coupant par une droite parallèle à l'axe des d, on obtient facilement la variation de d avec c.

L'endroit x où se fait la section n'a pas d'importance puisque la loi de Lambert (d proportionnel à x) est toujours très bien vérifiée. Il suffit de connaître cette valeur de x pour faire le calcul des coefficients.

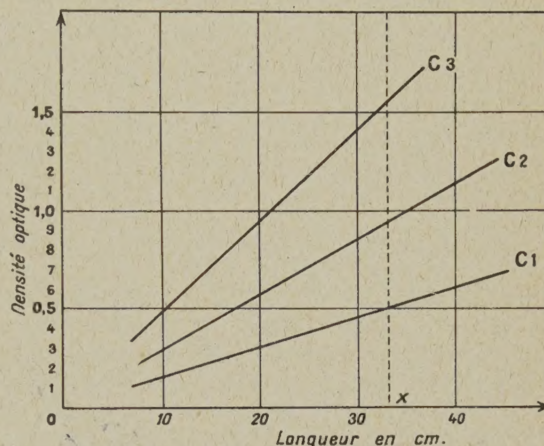


Fig. 1.

Ce travail a été fait sur tous les points remarquables de la courbe d'absorption de l'oxychlorure de chrome. Si ε est constant, la courbe de variation de d en fonction de c est évidemment une droite.

Méthode du tube a longueur constante. — Elle consistait à déterminer les densités optiques de la vapeur dans un tube donné pour des densités variées. Pour chacune je faisais un cliché qui, par les transformations décrites, conduisait au calcul du coefficient d'extinction moléculaire correspondant.

On trouvera une étude détaillée de la comparaison des deux méthodes dans le Mémoire que résume cet article. En résumé, elles sont à peu près équivalentes; je les ai utilisées toutes deux, à peu près aussi fréquemment, et les résultats publiés proviennent de l'une et de l'autre.

Résultats. — I. *Quelles que soient les densités de vapeur utilisées, je n'ai jamais mis en évidence un déplacement quelconque des fréquences d'absorption*, dans les limites du pouvoir de résolution de mes appareils. Il s'agit de la position du maximum de noircissement de la plaque, toutes réserves étant faites sur les composantes réelles de ces raies.

II. *Si deux couches présentent la même densité optique apparente pour une raie d'une série déterminée, ces couches présentent aussi une même densité apparente pour toutes les raies de la même série.*

Je donne ci-après un tableau de quelques mesures pour établir cette observation.

TABLEAU I.

Série.	Raie.	Longueur du tube.				
		48,7.	30,7.	15,8.	8,5.	4,2.
A	5666	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
	5710	0,80	0,80	0,79	0,83	0,79
	5754	0,59	0,60	0,60	0,61	0,59
	5800	0,48	0,47	0,48	0,48	0,50
	5846	0,42	0,41	0,41	0,43	0,42
	5894	0,27	0,27	0,26	0,27	0,27
B	5827	0,33	0,38	0,46	0,55	0,69
	5873	0,22	0,25	0,31	0,37	0,46

Pour la valeur de la densité $c = 2{,}48 . 10^{-7}$ mol-g/cm³ dans le tube de longueur 48,7 cm, la densité optique de la raie 5666 Å est égale à 1. En augmentant la densité de vapeur dans les autres tubes, j'ai réalisé pour eux aussi la densité optique 1 pour la même raie. A ce moment, en mesurant les densités optiques des tubes pour les autres raies, on voit qu'elles sont sensiblement égales entre elles, à condition de s'en tenir aux raies de la série A. Au contraire, si l'on s'adresse aux raies d'une autre série, les couches d'égale densité pour la série A ne le sont plus du tout.

III. *Pour toutes les raies de la série* A, *la densité optique est proportionnelle à la densité de vapeur et le coefficient d'extinction moléculaire est indépendant de la densité.*

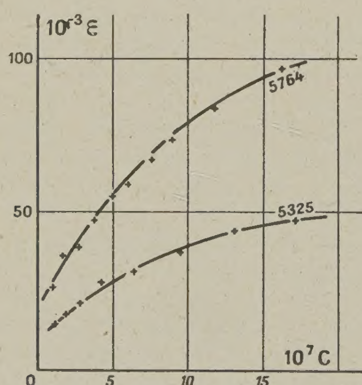


Fig. 2.

Autrement dit, pour la série A, l'absorption apparente est indépendante de la distance moyenne des molécules et ne dépend que du nombre total de molécules rencontrées par la lumière incidente. La loi de Beer s'applique.

A titre d'exemple, le Tableau II montre la validité de cette observation. On y trouve la densité en mole par centimètre cube (col. 1), la densité optique ramenée à une longueur de tube fixe (48,7 cm) pour raccorder les résultats des deux méthodes décrites (col. 2). Je calcule ensuite le coefficient d'absorption a et le coefficient d'extinction moléculaire (col. 3 et 4). Les courbes de la figure 2 représentent la variation de d en fonction de c pour six raies de la série A. Ce sont très sensiblement des droites.

Pour la série A, la densité optique de l'absorbant est donnée par l'expression classique :

$$d = \varepsilon c x.$$

TABLEAU II.

Raie A. 5846 Å.
$t = 15°$.

$10^7 c$.	d.	a.	$10^{-3}\varepsilon$.
1,02	0,15	0,0037	30,0
1,17	0,17	36	30,4
1,25	0,18	38	30,6
1,73	0,25	51	29,8
1,88	0,28	57	30,5
1,91	0,28	57	30,2
2,40	0,35	72	30,5
2,48	0,42	86	30,7
3,22	0,47	96	30,1
3,33	0,49	0,0100	30,6
3,62	0,53	109	30,4
3,66	0,54	111	30,7
4,22	0,62	127	30,2
4,31	0,63	129	30,1
4,99	0,73	149	30,1
5,0	0,73	149	30,2
5,46	0,80	164	30,2
6,01	0,89	183	30,6
7,64	1,14	0,0233	30,6
8,87	1,30	266	30,1
9,10	1,35	277	30,5
16,51	2,45	0,050	30,4

IV. *Pour toutes les raies de la série* B, *la densité optique apparente et le coefficient d'extinction moléculaire dépendent de la densité de la vapeur. On peut représenter la densité optique de l'absorbant par l'expression*

$$d = k x c^{1,3}.$$

Le coefficient ε varie alors avec la densité de vapeur suivant une loi en $c^{0,3}$.

Autrement dit, l'absorption apparente est modifiée quand l'écart moyen entre les molécules varie. Sans préciser davantage ici, on voit l'intérêt que présente la dilution des vapeurs de chlorure de

chromyle dans un solvant gazeux inerte et transparent. On ajoute de nouvelles molécules, augmentant ainsi les chocs sans changer le nombre des molécules initialement absorbantes. C'est cette observation IV qui a déterminé l'étude poursuivie au paragraphe V.

La validité de l'observation IV est montrée, à titre d'exemple, dans le Tableau III qui est construit comme le précédent. La colonne supplémentaire fournit la valeur de d obtenue par la formule en $c^{1,3}$. Le coefficient k figure en bas du tableau.

TABLEAU III.

Raie B. 5873 Å. $t = 15°$.				
$10^7 c$.	d_{obs}.	d_{calc}.	a.	$10^{-3} \varepsilon$.
1,02	0,08	0,07	0,00164	16,1
1,17	0,09	0,08	185	15,8
1,25	0,09	0,09	185	14,9
1,73	0,13	0,14	0,0027	16
1,88	0,16	0,15	33	17,5
1,91	$0,16_5$	0,16	34	17,7
2,4	0,22	0,21	0,0045	18,8
2,48	0,22	0,22	45	18,3
3,22	0,32	0,31	0,0065	20,4
3,33	0,32	0,32	65	19,8
3,62	0,35	0,36	0,0072	19,9
3,66	0,37	0,37	76	20,8
4,22	0,43	0,44	0,0089	21,2
4,31	0,45	$0,45_5$	0,0092	21,5
4,99	0,56	0,55	0,0115	23
5,0	0,56	0,55	115	23
5,46	0,61	0,62	125	23
6,01	0,70	0,70	145	24,1
7,64	0,95	0,96	195	25,5
8,87	1,18	1,17	0,0242	27,3
9,1	1,22	1,20	251	27,6
16,51	2,58	2,65	0,0530	32
$d = 0,068\,c^{1,3}$				

La figure 3 montre les courbes donnant la variation de d en fonction de c pour deux raies de la série B. On y voit les points expérimentaux et, en trait plein, les courbes calculées. La figure 2 montre les variations du coefficient ε pour les deux mêmes raies.

V. *Pour toutes les raies de la serie C, la densité optique apparente et le coefficient d'extinction moléculaire dépendent de la densité de la vapeur. On peut représenter la densité optique de l'absorbant par l'expression*

$$D = kxc^{1,5}.$$

Le coefficient ε varie alors avec la densité de vapeur suivant une loi en $c^{0,5}$.

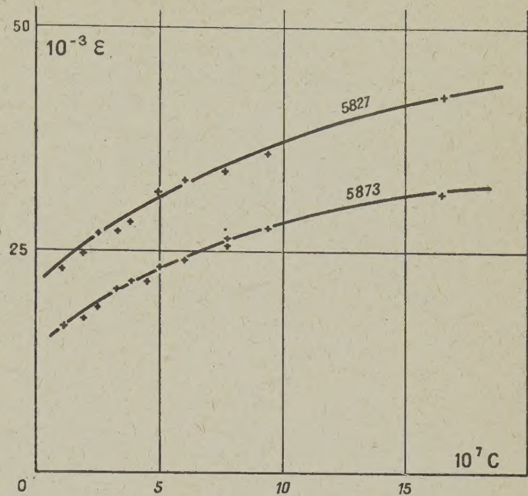


Fig. 3.

TABLEAU IV.

Raie C. 5702 Å. $t = 15°$.				
$10^7 c$.	d_{obs}.	d_{calc}.	a.	$10^{-3} \varepsilon$.
1,02	0,18	0,19	0,00369	36,2
1,17	0,22	0,23	451	38,5
1,23	0,25	0,25	51	41,1
1,73	0,42	0,41	86	49,8
1,88	0,46	0,47	94	50,1
1,91	0,49	0,48	0,0100	52,4
2,40	0,68	0,67	139	58
2,48	0,71	0,71	146	58,8
3,22	1,05	1,05	0,0216	67
3,33	1,10	1,1	225	67,5
3,62	1,23	1,25	252	69,6
3,66	1,28	1,27	262	71,6
4,22	1,55	1,57	0,0318	75,4
4,31	1,60	1,62	328	76,1
4,99	2,0	2,02	0,041	82,1
5,0	2,1	2,03	43	86,3
5,46	2,30	2,31	47	86,5
6,01	2,6	2,67	0,053	89
7,64	3,8	3,83	0,078	102
8,87	4,8	4,80	0,098	112
9,1	5	4,98	0,102	113
12,6	8	8,12	0,164	130
16,5	12	12,2	0,246	149
$d = 0,182\,c^{1,5}$				

On voit que la loi expérimentale relative aux raies C est du même type que la loi relative aux

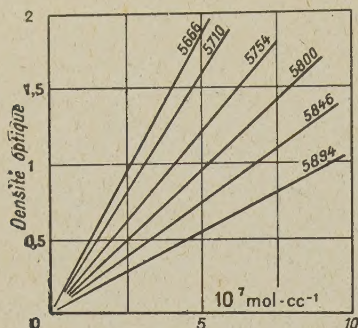


Fig. 4.

raies B. L'exposant a une valeur plus grande. L'existence des molécules voisines, qui se fait sentir plus fortement à mesure que la densité augmente, agit plus énergiquement sur la série C que sur les autres. La théorie devra rendre compte de ce fait expérimental.

Comme précédemment, je donne dans un Tableau IV les résultats de l'observation et ceux que l'on calcule par la formule. Celle-ci reste valable pour toutes les raies de la série C. On trouvera (*fig.* 4) les courbes de variation du coefficient d'extinction moléculaire avec la densité de la vapeur.

Il m'a paru intéressant de déterminer à quelle loi obéit l'absorption générale du chlorure de chromyle. Toutes réserves étant faites sur la signification physique de ce dernier terme, je n'ai fait les mesures qu'entre 5894 et 6000 Å.

VI. *Pour l'absorption générale, la densité optique apparente est proportionnelle à la densité de la vapeur et le coefficient d'extinction moléculaire est indépendant de la densité de la vapeur.*

TABLEAU V.

$10^7 c$ (mol/cm³).	λ = 5925 Å.			λ = 5950 Å.			λ = 5975 Å.			λ = 6000 Å.			Résolution.
	d	*a.*	$10^{-3}\varepsilon$.	*d.*	*a.*	$10^{-3}\varepsilon$.	*d.*	*a.*	$10^{-3}\varepsilon$.	*d.*	*a.*	$10^{-3}\varepsilon$.	
1,04	0,09	0,0018	17,9	0,08	0,0017	16,8	0,07	0,00154	14,8	0,07	0,00144	13,8	R_1
1,23	0,11	22	18,5	0,10	20	16,7	0,09	185	15,0	0,08	174	14,2	R_2
1,62	0,14	30	18,5	0,13	26	16,5	0,12	246	15,2	0,11	22	13,9	R_2
1,73	0,15	31	18,4	0,14	28	16,6	0,12$_5$	256	14,9	0,12	24	14,3	r_2
1,91	0,17	35	18,3	0,15	30	17	0,14	28	15,0	0,13	26	14,0	r_2
2,35	0,21	43	18,4	0,18$_5$	38	16,2	0,17$_5$	36	15,3	0,16	32	14,0	R_1
2,48	0,22	43	18,2	0,20	41	16,5	0,18	38	15,3	0,17	34	14,1	r_2
3,22	0,28	57	18,0	0,26	53	16,6	0,23	48	15	0,22	45	14,0	r_2
3,60	0,33	67	18,8	0,29	59	16,6	0,26	53	14,9	0,24	49	13,9	R_1
4,31	0,39	80	18,6	0,35	71	16,7	0,31	64	15,0'	0,29	59	13,8	r_2
4,41	0,39	80	18,2	0,34$_5$	70	16,1	0,32	65	14,9	0,30	61	14,0	R_2
5,0	0,45	92	18,5	0,40	82	16,4	0,37	75	15,2	0,34	69	14,0	r_2
5,46	0,48	99	18,3	0,44	90	16,6	-	-	-	0,38	78	14,3	r_2
6,01	0,54	0,0112	18,5	0,48	98	16,4	0,45	92	15,4	0,42	87	14,3	r_2
7,64	0,70	143	18,8	0,61	0,0125	16,4	0,56	0,0116	15,2	0,53	0,0109	14,2	r_2
8,24	0,75	154	18,7	0,66	135	16,5	0,60	·123	15,0	0,57	117	14,2	R_1
8,87	0,78	160	18,1	0,70	143	16,2	0,60	123	14	0,62	127	14,4	r_2
9,1	0,80	164	18,1	0,72	148	16,3	0,66	135	14,9	0,61	126	13,8	r_2
9,77	0,88	180	18,5	0,77	158	16,5	0,73	150	15,3	0,66	135	13,9	R_2
10,8	1,0	0,0205	18,9	0,88	183	16,8	0,79	183	15,1	0,74	152	14,0	R_2
12,15	1,10	226	18,6	0,99	0,0203	16,7	0,91	186	15,4	0,83	170	14,1	R_2
13,0	1,15	230	18,2	1,05	215	16,6	0,95	190	15,0	0,88	180	13,9	R_1
14,72	1,30	267	18,1	1,2	246	16,8	1,10	0,0216	15,4	1,0	0,0205	14,0	R_1
16,5	1,40	287	18,5	1,35	277	16,8	1,25	256	15,6	1,16	238	14,5	r_2
17,4	1,55	0,0318	18,3	1,37	0,0281	16,2	1,26	0,0258	14,9	1,20	0,0246	14,2	R_2

Cette proposition a été établie pour une dizaine de radiations comprises entre les limites indiquées. La première colonne du Tableau V donne la densité de vapeur en mole par centimètre cube. On y trouve ensuite quatre groupes de résultats correspondant à quatre longueurs d'onde prises à travers la zone

d'absorption générale. Dans chaque groupe, je donne les valeurs de la densité optique (ramenée à la longueur unique de tube 48,7 cm), du coefficient d'absorption a et du coefficient d'extinction moléculaire. On voit à quel point ce dernier reste constant quand la densité de vapeur augmente dans le rapport de 1 à 20.

Dans une absorption générale réelle, il est probable que le pouvoir de résolution du spectrographe ne doit en rien influer sur les valeurs obtenues pour la densité optique de la couche absorbante. Pour la mesure de ces densités et le calcul des coefficients, j'ai utilisé le réseau concave décrit plus haut, en deuxième ordre. Mais j'ai aussi utilisé un certain nombre de clichés obtenus à Paris en 1935, avec le grand réseau de 3 m employé en premier et deuxième ordres. Les mesures du Tableau V ont ainsi été réalisées avec des pouvoirs de résolution valant 25 000, 34 000 et 50 000. Elles sont suivies dans la dernière colonne de l'indication r_2, R_1 ou R_2 marquant la résolution (r_2 réseau de 1 m en 2e ordre, 34 000; R_1 réseau de 3 m en 1er ordre, 25 000; R_2 le même en 2e ordre, 50 000).

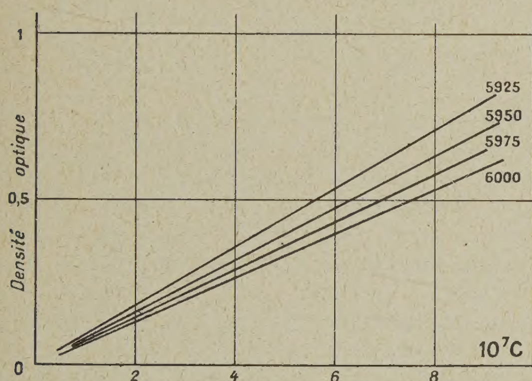


Fig. 5.

Il est extrêmement remarquable que les valeurs obtenues pour le coefficient ε ne varient pas systématiquement avec la résolution. On peut considérer que le coefficient d'extinction moléculaire est indépendant de la résolution employée. Ce résultat me paraît tout à fait en faveur d'une absorption générale vraie.

Les courbes de la figure 5 représentent les variations de la densité optique de la couche absorbante avec la densité de la vapeur en mole de chlorure de chromyle. Ces courbes sont très sensiblement des droites. On peut représenter cette densité optique apparente par la formule classique de la loi de Beer, où ε est une constante.

III. — Coefficient d'extinction moléculaire de la vapeur de brome.

Le spectre de cette vapeur, très complexe, se compose principalement d'une partie discontinue s'étendant de 5130 Å à l'infrarouge et d'une partie continue présentant un double maximum pour les longueurs d'onde 4150 et 4950 Å.

Dans la partie discontinue, on a reconnu, depuis longtemps, un très grand nombre d'arêtes. Nakamura [8] les a classées en seize séries et W. G. Brown [9] a donné, pour la région qui intéresse ce travail, une formule unique

$$\nu(n', n'') = 15831{,}2 + [162{,}81n' - 1{,}679n'^2 - 0{,}0087n'^3] - [322{,}71n'' - 1{,}150n''^2]$$

qui représente bien les positions des arêtes. Une autre formule fournit les bandes d'une deuxième série entre 6400 et 7200 Å, extérieure à mon travail.

Mulliken [10] a publié les courbes de Morse $U(r)$ qui s'y rattachent, attribuant ce spectre à des transitions électroniques pures. L'émission de bandes observée pour le brome fournit des arêtes dont la position ne correspond pas exactement à celle des arêtes en absorption. Ushida et Ota [11], qui ont étudié cette non-réversibilité, pensent que l'émission observée n'est pas produite par des molécules neutres et que les deux séries de Brown proviennent du même niveau initial.

La partie continue du spectre, ou absorption générale, est beaucoup mieux connue. Repérée par Acton, Aickin et Bayliss [12], elle a été analysée très en détail (par exemple Bayliss et Rees) [13]. Cette absorption est due à des transitions entre des états dont on connaît le plus grand nombre.

J'ai fait des mesures sur les parties A et B de l'absorption continue. J'ai étudié des arêtes de bandes de longueur d'onde inférieure à 6400 Å (deuxième système de Brown), et j'ai choisi ces dernières dans plusieurs séries de Nakamura. Mon but était de rechercher des niveaux initiaux d'absorption différents, au cas où la conclusion de Ushida et Ota eût été erronée. On pouvait en effet penser, étant donnée la façon dont Nakamura et ses collaborateurs avaient défini leurs séries, qu'elles pouvaient avoir des origines différentes. On verra que la conclusion de ce travail est en accord avec celle de Brown, Ushida et Ota.

Les arêtes choisies ont été prises loin de toute autre, pour éviter que le manque de résolution du spectrographe ne mélange des bandes de systèmes étrangers l'un à l'autre. Comme dans le paragraphe précédent, on a seulement pu confondre intensité et largeur d'une raie, et ceci sur plusieurs raies, mais toutes du même système. Donc les effets de densité publiés ici n'ont à la base qu'un caractère expérimental.

Résultats. — *Quelle que soit la densité du brome pur utilisé, je n'ai jamais mis en évidence un déplacement des fréquences d'absorption.*

On trouvera dans le Tableau VI la nomenclature des raies étudiées dans ce travail. Le tableau donne la longueur d'onde dans l'air, le nombre d'onde, les valeurs de n' et n'' de l'analyse de Brown ainsi que les classifications de Nakamura.

La loi de Beer ne s'applique pas du tout à ces raies.

Tableau VI.

λ (Å).	N (cm⁻¹).	n'.	n''.	Bande.	
5584,7	17901,2	15	0	II	13
5551,2	18009,1	16	0	II	12
5519,3	113,2	17	0	I	25?
5488,9	213,4	18	0	I	24
5459,7	310,9	19	0	I	23
5432,8	401,6	20	0	I	22
5761,0	353,3	13	1	I	32
5723,3	17467,1	14	1	III	5
5687,0	579,1	15	1	III	4
5652,0	688,0	16	1	III-3	ou II-15
5618,9	792,1	17	1	III	2
5587,9	890,9	18	1	II	13
6398,4	15624,6	7	4	IV	12
6288,0	898,8	9	4	IV	10
6187,8	16156,4	11	4	IV	8
6095,3	401,4	13	4	IV	6
6529,2	15311,6	7	5	V	6
6414,4	585,5	9	5	V	4
6309,3	845,1	11	5	V	2
6261,1	967,2	12	5	V	1

Absorption générale.

Région A...	5334	5153	4958	4865 Å
» B...	4415	4275	4178	3801 Å

La figure 6 donne quelques courbes liant le coefficient et la densité de la vapeur en mole par centimètre cube. On constate que ces courbes appartiennent toutes à un même réseau. Ce réseau ne semble donc pas lié à la classification des arêtes faite par Brown. On ne peut pas dire que l'allure de chaque courbe près de l'origine soit caractérisée par la valeur du terme n''. De plus, de grandes variations du terme n' correspondant à des variations importantes du nombre d'onde ne sont pas sensibles sur ces courbes. Exemple : les arêtes 5723,3 et 5587,9, pour lesquelles $n'' = 1$, mais pour lesquelles n' varie de 14 à 18 et le nombre d'onde de 423,8 cm, ont des courbes du même type.

Il semble donc que ni le niveau initial, ni le niveau final n'influent sur le phénomène étudié ici. Or on verra que, pour l'absorption générale, l'effet produit est très différent. Rien n'empêchera donc de supposer par la suite que toutes les arêtes du système visible ont, en gros, le même état initial, ce qui explique le type unique des courbes. C'est aussi la conclusion de Ushida et Ota. Le phénomène qui cause la variation de ε aurait sa cause dans le mécanisme même de l'absorption du spectre électronique.

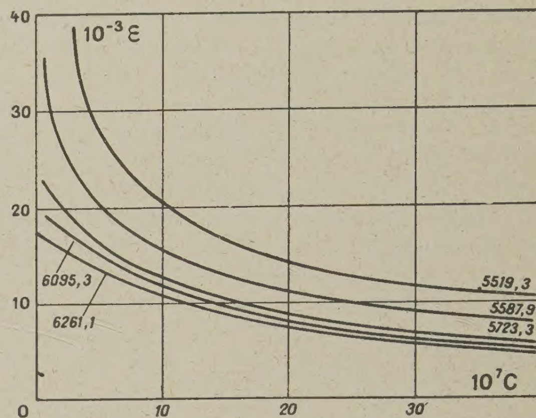


Fig. 6.

Le même travail a été poursuivi dans le continuum A et le continuum B définis par Acton, Bayliss et Aickin [12]. Pour pouvoir comparer mes résultats directement aux leurs, j'ai étudié ces absorptions pour les mêmes radiations qu'eux, correspondant à des raies du fer bien définies. A. A. et B. indiquent dans leur travail une détermination de ε pour une pression dans leur tube de 2 cm de mercure, c'est-à-dire une densité comprise entre 12 et 14.10^{-7} mole/cm³. Le Tableau VII fournit les valeurs de ε en fonction de la densité de la vapeur pour huit longueurs d'onde.

A la densité 14.10^{-7} mole/cm³ j'ai fait figurer le nombre de A. A. B. en excellent accord avec mes mesures. L'examen de chaque colonne montre suffisamment que :

Le coefficient d'extinction moléculaire reste constant alors que la densité de vapeur est multipliée par 40.

La longueur d'onde la plus basse à laquelle j'ai travaillé est 3801 Å dans la région B. On remarque que mes mesures, en accord avec A. A. B. à la densité commune, fournissent une valeur de ε qui semble augmenter avec la densité de vapeur. Il se peut que cette variation soit systématique, encore que sa valeur excède à peine les écarts expérimentaux. Bayliss et Rees [14] ont d'ailleurs signalé incidemment que la loi de Beer ne s'applique pas au brome dans l'ultraviolet. Ils ne donnent malheureusement aucune précision sur la valeur ni même sur le sens des écarts.

TABLEAU VII.

$10^7 c$ (mol/cm³).	Région A. $t = 15°$.				Région B. $t = 15°$.			
	5334.	5153.	4958.	4865.	4415.	4275.	4178.	3801.
1,47	28	51	82	89	126	144	148	74
1,58	30	51	81	90,5	125	144	150	73
2,14	30,5	52	81	90	124	146	150	73
3,62	29,5	51	82	90,5	125	148	151	74
4,23	29	53	81,5	90,5	126	147	149	75
5,14	31	52	82	89	128	147	152	75
6,24	30	52	82,5	89,5	127	145	151	75
6,65	30	51	81,5	89,5	126	146	152	74,5
7,0	30,5	52	81	89	127	145	152	74
8,12	29,5	52,5	82	90	127	146	148	74
8,73	29	52	82	90	124	145	149	76
10,1	29	51,5	82	89,5	124	147	152	75
12,0	30	51	81	89	128	145	150	75
14,2	29	52	82	89	125	146	150	74
AAB	**29,5**	**51**	**81,6**	**90,2**	**127,2**	**145,3**	**151,5**	**75,5**
15,7	29,5	52	82,5	89	124	148	151	75
17,5	30	51,5	81	89,5	127	147	152	75
19,6	30	51,5	81,5	89	128	144	152	78
20,6	31	52	82	90	126	144	149	75
22,3	31	51	81	90	125	144	153	76
25,6	29	51,5	81	89	125	147	151	76
28,7	29	51	82,5	90,5	125	146	149	76,5
32,1	31	51	82,5	90	127	146	151	77
39,9	29	51	82	90,5	126	146	150	77

IV. — Considérations théoriques.

J'ai choisi ces deux vapeurs pour diverses raisons : spectre d'absorption bien étudié, poids moléculaires voisins (155 et 160), ce qui rend comparable leurs effets mécaniques (encombrement, inertie, énergie cinétique de translation), manipulations expérimentales similaires.

SPECTRE DU CHLORURE DE CHROMYLE. — Le cadre forcément limité de cette publication m'oblige à résumer les interprétations spectroscopiques que l'on trouvera en détails dans la thèse déjà citée. Ces interprétations sont basées sur l'effet de la température.

Les niveaux de base des trois séries de raies sont des niveaux Π et les niveaux d'arrivée des niveaux Σ. Parmi les niveaux initiaux de ces raies, seul le niveau initial de la série A serait le niveau fondamental. On a calculé la séparation des autres niveaux de départ. L'absorption se fait suivant le schéma (*fig.* 7).

Une autre interprétation du spectre d'absorption du chlorure de chromyle conduit à des niveaux initiaux plus écartés et se relie à la décomposition photochimique de ce corps. Dans les deux cas seules les raies A partent de l'état fondamental.

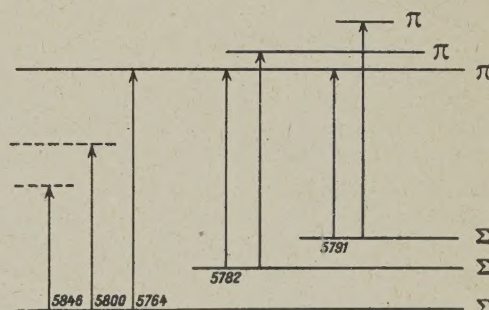


Fig. 7.

Ce même état fondamental sera attribué au niveau de base de l'absorption générale.

SPECTRE DU BROME. — A la suite des travaux de Brown et de Mulliken, il est à penser que toutes les arêtes visibles proviennent d'un même niveau initial. Les deux niveaux, de départ et d'arrivée,

sont connus, avec le détail de leurs composantes d'oscillation, y compris les structures vibrationnelles dues à l'isotopie qui ont fait l'objet de travaux soignés [9].

Toutes les arêtes étudiées ici sont dues à la molécule Br 79-Br 81, qui est deux fois plus abondante que chaque molécule symétrique. La limite supérieure du niveau final se montre double. C'est pourquoi il y a deux sortes d'arêtes : ces deux niveaux diffèrent par les produits de dissociation obtenus. Le groupe dit ordinaire — le seul étudié dans ce travail — se termine par la dissociation de la molécule en deux atomes à l'état $^2P_1\,{}^1/_2$, tandis que le groupe qui s'étend de l'extrême rouge à l'infrarouge donne deux atomes dont l'un est à l'état $^2P_1\,{}^1/_2$ et l'autre à l'état $^2P\,{}^1/_2$.

J'ajoute à cette analyse que, à l'aide de l'équation de Gibson-Heitler, on peut calculer le moment d'inertie de la molécule excitée : on trouve

$$I = 445.10^{-40}\ \text{C.G.S.},$$

la séparation nucléaire est alors égale à 2,54 Å [15], en bon accord avec le nombre de Wierl 2,28 Å, tiré d'expériences sur la diffraction électronique.

L'absorption générale du brome est plutôt mieux connue et son interprétation a été fréquemment discutée.

La région A correspond à la transition électronique

$$^1\Pi_u \leftarrow {}^1\Sigma + g,$$

tandis que la région B est due à la transition

$$^3\Pi_{0+u} \leftarrow {}^1\Sigma + g.$$

Mulliken a d'ailleurs attiré l'attention sur le fait que cette dernière transition n'est pas seule et s'accompagne, dans la même région B, de la transition

$$^3\Pi_{1u} \leftarrow {}^1\Sigma + g.$$

Cette complexité n'apparaît pas sur les données expérimentales parce que les courbes de Morse donnant l'énergie moléculaire en fonction de la distance nucléaire des états $^3\Pi_{1u}$ et $^3\Pi_{1+u}$ sont très voisines dans la région considérée [16].

Ajoutons que, dans l'ultraviolet, il est possible que le niveau initial de l'absorption continue ne soit pas l'état fondamental de la molécule.

Largeur de raie et intensité. — La largeur réelle d'une raie d'absorption, pour une vapeur infiniment peu dense, est de l'ordre de quelques centièmes d'angström. Comme mon meilleur pouvoir de résolution n'a pas dépassé 50 000, correspondant à une séparation théorique de 0,1 Å vers 5000 Å et que l'usage du microphotomètre risque encore d'abaisser la résolution effective, on est en droit de supposer que tout le phénomène réside dans un élargissement des raies. La largeur des composantes varie et la largeur totale de l'arête reste fixe, dans les limites de la résolution. Si ε semble augmenter, la surface de la courbe d'absorption augmentant, ce n'est pas que le nombre des molécules absorbant une radiation s'élève, mais qu'une molécule devient capable d'absorber des radiations voisines qu'elle ne pouvait absorber auparavant. Comme chaque molécule est supposée n'absorber qu'un quantum à la fois, ceci revient à dire que les coefficients ε mesurent la probabilité pour qu'une molécule participe à l'absorption des radiations comprises dans la raie étudiée. Comme on l'a vu au paragraphe précédent, il n'y a pas de variation de fréquence par augmentation de la densité de vapeur dans aucun de mes deux exemples : on est donc à l'aise pour adopter cette interprétation des coefficients ε. Les molécules sont intéressées par les mêmes radiations et les ε sont directement comparables quand les densités de vapeur varient.

Cas d'application de la loi de Beer. — J'ai trouvé que la loi de Beer s'applique à l'absorption générale du brome et du chlorure de chromyle, ainsi qu'au groupe A des raies de ce dernier corps.

Absorption générale. — Dans ce cas, la résolution des appareils ne joue pas, puisqu'il s'agit d'électrons captant dans le rayonnement incident des énergies quelconques. Le coefficient ε mesure alors la probabilité pour une molécule d'absorber la radiation précisément envisagée. Dans le cas présent cette probabilité est indépendante des chocs et de la distance mutuelle des centres absorbants. Cette indépendance se vérifie dans de larges limites puisque cette distance moyenne a varié dans le rapport de 1 à 20 pour le chlorure de chromyle et 1 à 40 pour le brome. Cependant ces distances moyennes sont encore grandes vis-à-vis de celles qui existent dans les vapeurs saturantes. Il y aurait intérêt à explorer les densités correspondantes (400.10^{-7} mole/cm³). S'il y a un effet dû aux chocs ou au champ inter-moléculaire pour ces densités, il diminue très vite et devient insensible quand on atteint 40.10^{-7} mole/cm³.

Arêtes. — Le phénomène observé implique que la probabilité pour une molécule d'absorber une radiation existant dans l'arête A ne dépend pas non plus des distances mutuelles entre molécules, ni des chocs.

On sait que la théorie classique de Lorentz fournit un coefficient ε indépendant de la densité de vapeur. Elle suffit à rendre compte de mes observations.

On a vu que dans ces mêmes spectres bien des arêtes ne suivent pas la loi de Beer, et ceci est fréquent (par exemple, Janssen). Quel est le caractère commun qui unit les systèmes d'absorption considérés dans ce paragraphe ?

Pour les deux absorptions générales et pour la série A, les considérations ci-dessus sont indépendantes et amènent à penser que l'*état initial de la molécule absorbante est son état fondamental. Cette*

circonstance serait la condition d'application de la loi de Beer aux vapeurs pour des densités inférieures à $40 . 10^{-7}$ mole/cm³.

On trouvera dans un article de Weisskopf [17] un résumé des travaux essentiels sur la question, antérieurs à 1932, qui permettent d'établir ma proposition. Dans les travaux non signalés par lui, ou publiés depuis, de nombreux exemples viennent à l'appui de cette thèse. Je n'en ai encore trouvé aucun pour l'infirmer.

Citons Acton, Aickin et Bayliss pour le brome [12] qui, dans un domaine de densités plus restreint, vérifient la loi de Beer. Après eux, on a trouvé un écart à cette loi dans la région B ultraviolette [14]. C'est justement là que Mulliken place, pour des raisons indépendantes, un deuxième état initial de la molécule absorbante, différent de son état fondamental.

Les travaux de Leifson [18] sur l'absorption ultraviolette du gaz chlorhydrique en fonction de sa densité de vapeur, laissent penser que la loi de Beer s'applique, en particulier à la bande 1289 Å. Là encore, on a affaire à l'état fondamental.

Citons encore le résultat de Lambrey [3] relatif aux bandes du système β de l'oxyde azotique, qui suivent la loi de Beer. Ce sont les seuls points de la courbe d'absorption de ce gaz où la loi s'applique : ce sont aussi les seules bandes qui partent de l'état véritablement normal de la molécule. Herman [19], à la suite de Janssen [20], a montré que les bandes 6290-5774 Å de l'oxygène comprimé ne suivent pas la loi de Beer, et cependant elles partent du niveau le plus bas, comme en témoigne le fait qu'elles sont observables à basse température. Mais, après discussion, il conclut que cet écart à la loi de Beer est dû à une polymérisation de O^2 en $(O^2)^2$ causée par la compression. Il ne dit rien des faibles pressions.

Ainsi on peut penser que l'influence mutuelle des molécules (ou le champ intermoléculaire) dans les limites indiquées, est sans action sur les termes spectroscopiques fondamentaux.

Si donc mes conclusions restent vérifiées par les travaux à venir, on pourra en tirer une *nouvelle méthode d'analyse des spectres moléculaires d'absorption*. Par la méthode de la cuve unique ou de la cuve multiple, on déterminera les bandes qui gardent un coefficient d'extinction moléculaire constant quand varie la densité de vapeur. Il leur correspond un niveau de départ qui est le niveau fondamental de la molécule (*cf.* la réciproque au paragraphe suivant).

Cas d'exception a la loi de Beer. — Les molécules participent plus ou moins à l'absorption quand leur écartement moyen diminue. Ces écarts sont d'allure très variée.

Ils s'observent pour des densités éloignées de la saturation, pour des transitions électroniques dont aucune ne paraît provenir de l'état fondamental, ce qui constitue la réciproque de la proposition précédente.

Pour le chlorure de chromyle, on a vu que mon analyse, déduite de l'effet thermique, suppose de toutes manières aux raies B et C des états initiaux différents de l'état fondamental.

En ce qui concerne le brome, Ushida et Ota admettent que toutes les bandes du système visible ont même état initial (pas forcément fondamental). Si l'on examine le tableau d'analyse publié par Brown (*loc. cit.*), on s'aperçoit que les raies correspondant aux faibles valeurs de n' et n'' manquent. Ainsi la série $n'' = 0$ débute à $n' = 15$ avec 17.901,2 cm⁻¹. Cela correspondrait à une bande $n' = 0$ aux environs de 6450 Å qu'on n'observe pas. La série $n'' = 4$ débute à $n' = 4$ avec 15 185,5 cm⁻¹ soit 6585 Å. Mes mesures n'ont pu être poussées aussi loin. Je publie l'étude de la raie 6095,3 de la même série correspondant déjà à $n' = 13$. La raie origine de cette série se trouverait à 6950 Å. On voit donc que les niveaux fondamentaux, en supposant que ce soient bien eux qui soient au départ des transitions électroniques envisagées, sont éloignés des niveaux initiaux étudiés sur le brome, du même ordre de grandeur d'énergie que l'étaient ceux du chlorure de chromyle. J'ai donc toutes raisons d'adopter les conclusions de Ushida et Ota. Ainsi se justifie le premier caractère commun des écarts à la loi de Beer.

Le deuxième résulte de la comparaison des figures 3, 4 et 6.

Dans tous les cas observés, la loi de Beer s'applique mieux si la densité de la vapeur augmente et l'effet dû au rapprochement des molécules semble atteint assez vite.

Par exemple, pour le brome, raie 5587,9 quand la densité passe de 2 à $4 . 10^{-7}$ mole/cm³, ε varie de 27 à 22, tandis que si la densité passe de 32 à $34 . 10^{-7}$ la variation de ε n'est plus que de 9 à 8,5.

Cas où ε croît avec la densité de vapeur. — Quand le coefficient ε augmente suivant les lois du paragraphe II, il est clair que la forme de ses variations est incompatible avec la théorie de Lorentz. Elle ne peut pas davantage s'expliquer par celle de Holtsmark [21]. Lambrey donne une théorie simple qui le conduit pour la densité optique à la formule

$$d = A c^2 \frac{1 + fbc}{1 + bc},$$

où A, b et f sont des constantes, f désignant en particulier la fraction des molécules que les chocs ne désactivent pas. Une telle formule, qui vérifiait la formule de Lambrey en $c^{1,81}$, vérifie encore mes résultats en $c^{1,3}$ et $c^{1,5}$, ce qu'on explique en considérant qu'il y a trois constantes dans cette formule et qu'on l'utilise dans un domaine étroit de la variable. Pour les raies C la constante f prend la valeur 1/10ᵉ. Il y a donc 90 pour 100 des molécules qu'on doit

supposer désactivées par choc. Pour les raies B, où $f = \frac{1}{50}$, il y en a 98 pour 100 qui le sont. Les molécules porteuses des bandes C seraient donc moins fragiles sous ce rapport que les molécules B, alors qu'elles portent une énergie initiale plus grande. Ces deux faits sont peut être compatibles mais paraissent surprenants.

Quand un coefficient ε augmente sous l'effet d'un champ intermoléculaire croissant, on doit penser à une prédissociation. Le champ facilite, entre des termes spectroscopiques, des combinaisons qui sont interdites en temps normal. Mais dans tous les cas connus [22] il existe un seuil de fréquence au-dessus duquel ε augmente. Or ici depuis le seuil de décomposition photochimique jusqu'à la limite perceptible du spectre rouge, je n'ai trouvé aucun effet de ce genre.

Cas où ε diminue quand la densité de vapeur croît. — L'examen des courbes 6 montre que l'effet du champ intermoléculaire ou des chocs semble s'atténuer régulièrement quand la fréquence des arêtes diminue. C'est, avec plus de précision, le résultat que Kondratiew et Polack [23] avaient vu dès 1932. Puisque le coefficient ε décroît quand la densité et le champ augmentent, on ne peut invoquer une prédissociation, comme le faisaient ces savants, pas plus qu'un élargissement général des niveaux d'énergie qui favoriserait aussi les passages réguliers. Peut-être s'agit-il d'une association moléculaire : les molécules associées disparaissent du processus d'absorption. Aux fortes densités où ε devient presque constant pour chaque raie, l'équilibre serait presque fixé.

Mais ceci n'explique pas comment les coefficients ε de l'absorption générale, qui est due aux molécules de brome non associées, demeurent constants. En résumé, on voit que l'ensemble expérimental des écarts à la loi de Beer n'a encore reçu aucune explication satisfaisante.

V. — Étude expérimentale du coefficient d'extinction moléculaire des vapeurs de brome, oxychlorure de chrome et chlorure d'iode diluées dans des gaz inertes.

Les variations du coefficient moléculaire d'extinction avec la densité de vapeur incitent naturellement à rechercher ce que devient ce coefficient si, à masse de vapeur constante, on ajoute des molécules étrangères en nombre croissant.

J'ai dilué les vapeurs dans quelques gaz étrangers inertes, sans action chimique sur elles : hydrogène, oxygène, azote, gaz carbonique et argon, convenablement séchés et purifiés.

Les expériences ont consisté à photographier le spectre d'absorption d'une vapeur pure produite dans le vide, puis à admettre sous des pressions partielles croissantes le gaz étranger et à prendre chaque fois un cliché.

Après chaque admission, j'attendais un certain temps, déterminé expérimentalement, pour que la diffusion se fasse et que la densité optique devienne constante. La pression partielle du gaz était déduite des variations de pression de son réservoir, le rapport des volumes du tube d'absorption et du réservoir étant mesuré une fois pour toutes. La densité de la vapeur était connue par la masse de l'ampoule de liquide vaporisé par le procédé habituel, une fois le vide réalisé dans l'installation.

Sur chaque plaque, je photographiais les spectres d'étalonnage et les spectres de repère, le spectre de la vapeur pure et les spectres obtenus par les additions de gaz successives.

Le brome et le chlorure de chromyle ont été étudiés à ce point de vue comme complément des paragraphes précédents. J'y ai adjoint une étude similaire sur le monochlorure d'iode, qu'on peut employer pur, quoi qu'en pensent Brown et Gibson [24] si l'on a soin d'éviter toute variation de température après la vaporisation initiale. Les raisons de ce choix sont les mêmes que celles déjà vues.

Résultats. — Ils sont qualitativement les mêmes pour les trois vapeurs.

La fréquence du maximum d'absorption reste invariable quand on ajoute à l'une de ces trois vapeurs à l'état pur un gaz étranger sous des pressions partielles allant de 0 à 1 atm.

Il s'agit des maxima d'absorption apparente déterminée avec un pouvoir de résolution compris entre 25 000 et 50 000. La position de ces maxima est définie en moyenne à 1 Å près. Le déplacement, s'il existe, doit être d'une amplitude inférieure à 1 Å ou intervenir pour des pressions partielles étrangères supérieures à une atmosphère. Mon installation ne permettait pas d'établir avec sécurité de telles pressions. Cependant, des essais réalisés vers 1,5 ou 2 atm ne semblent pas amener de déplacement perceptible.

L'effet qualitatif des gaz étrangers est indépendant du point étudié sur la courbe d'absorption de la vapeur et de la nature du gaz employé.

Pour les deux premiers corps, j'ai étudié les bandes déjà indiquées. Pour le monochlorure d'iode, j'ai choisi quelques raies particulières dont j'étais sûr de pouvoir affirmer leur séparation d'avec leurs voisines de la même suite. Il est certain que les arêtes de la bande 3,1 ne sont pas correctement séparées sur mes clichés. Pour celles de la bande 3,0, les arêtes de la bande P sont séparées entre elles, mais demeurent confondues avec le deuxième terme du doublet de la branche R. C'est ainsi que j'ai choisi 5615,35 Å qui comprend P 17 803,45 cm^{-1} et R 17.802,98 cm^{-1}. La raie 5627,5 Å est dans le même cas. La bande 2,0 qui s'étend de 17 652

à 17 593 cm⁻¹, généralement peu visible, conduisait à de grosses difficultés expérimentales : je ne l'ai pas étudiée. Les bandes 4,1 et 4,0 du système II apparaissent comme des bandes d'absorption continue, à têtes diffuses : je les ai également laissées de côté. Dans le système I, j'ai choisi l'arête 6219,9 ($n' = 10$, $n'' = 2$) et l'arête 5791,8 ($n' = 23$, $n'' = 1$).

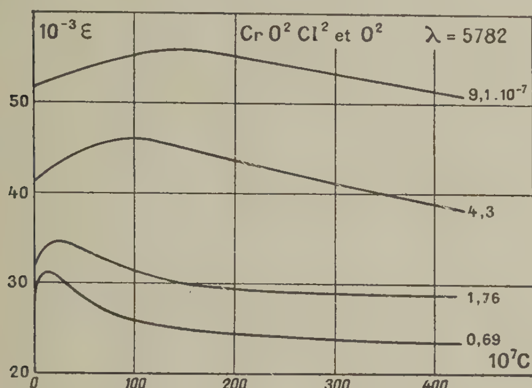


Fig. 8.

Pour une densité de vapeur pure donnée, le coefficient d'extinction moléculaire de la vapeur augmente, passe par un maximum et diminue vers une limite quand la pression du gaz étranger augmente régulièrement.

Quelques résultats ont été représentés par les courbes des figures 8, 9, 10. *Pour une même densité de vapeur pure, le maximum est d'autant moins marqué que la longueur d'onde est plus grande.*

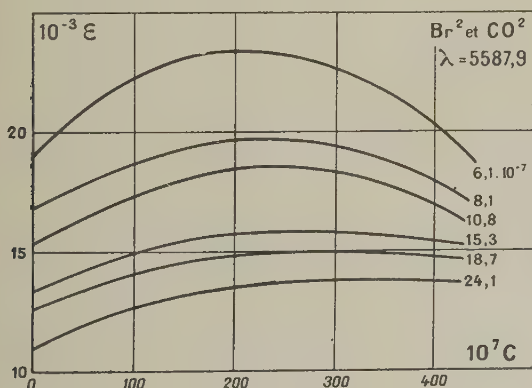


Fig. 9.

Les raies mettant en jeu la plus grande énergie sont celles qui présentent le maximum le plus net. Il semble que seule soit en jeu l'énergie totale de la transition spectroscopique. Toutefois pour l'absorption générale du brome, l'effet ne s'accroît guère quand on va vers les plus faibles longueurs d'onde et paraît sensiblement le même à 4718 qu'à 4958 Å.

Pour une même longueur d'onde, le maximum est d'autant moins marqué que la densité de vapeur initiale est plus élevée.

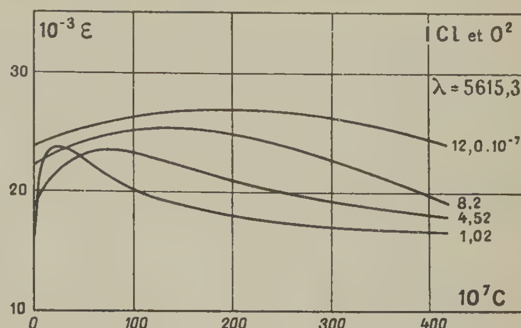


Fig. 10.

Cette remarque a été publiée par moi [25] au sujet du chlorure d'iode et se trouve confirmée pour les deux autres vapeurs, bien que pour ces dernières, ε varie en sens inverses dans la vapeur pure quand la densité augmente.

Le rapport de la densité du gaz étranger, correspondant au maximum, à la densité initiale de la vapeur pure est constant pour une longueur d'onde donnée.

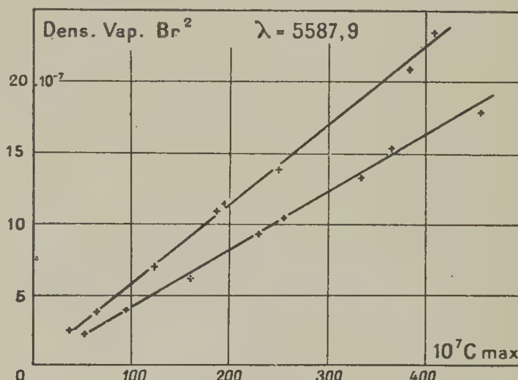


Fig. 11.

La figure 11 représente les droites obtenues en portant en abscisse les densités du gaz relatives au maximum de ε et en ordonnée les densités de la vapeur. J'ai ainsi construit les droites correspondant à toutes les longueurs d'onde étudiées dans ce paragraphe.

Quand on examine l'effet d'un gaz déterminé sur des vapeurs différentes, les droites changent. Il ne semble pas exister de relation entre la pente de ces droites et la nature de la vapeur. Par contre, pour une longueur d'onde fixe et pour la même vapeur, à chaque gaz correspond une droite et *les coefficients angulaires de ces droites sont inversement proportionnels aux masses moléculaires des gaz étrangers.*

La loi se vérifie bien chaque fois que la pente de la droite est bien déterminée, c'est-à-dire pour les faibles longueurs d'onde et les faibles densités initiales de vapeur.

La concordance, excellente pour les gaz lourds (O^2, CO^2), est moins bonne pour l'hydrogène. On peut expliquer cette circonstance par le fait qu'il s'agit de très grandes pentes dont le coefficient angulaire est moins bien connu. J'ai déjà publié cette action considérable et rapide de l'hydrogène [26] et montré la décroissance qualitative des effets quand la masse moléculaire du gaz augmente. Pour des gaz légers, l'augmentation de ε se produit pour des pressions partielles très faibles. Or ces pressions sont déduites des variations de la pression dans le réservoir à gaz. C'est pour les faibles densités de gaz que les erreurs relatives sont les plus grandes. Les valeurs du coefficient angulaire proviennent de relevés faits sur des droites dont le tracé établit déjà une moyenne améliorant les résultats. On voit cependant que la vérification de la loi pour l'hydrogène risque d'être moins bonne que pour les autres gaz.

VI. — **Considérations théoriques.**

Le phénomène décrit au paragraphe précédent se distingue nettement de tous ceux observés jusqu'à présent dans l'action d'un gaz étranger sur un spectre d'absorption.

L'article de Weisskopf [17] déjà cité montre à quel point la littérature est contradictoire sur ces effets. Pour ne citer que le cas du brome, souvent étudié, on trouve les observations les plus différentes.

Jost [27] trouve qu'une pression partielle de 45 cm d'hydrogène augmente le coefficient d'extinction moléculaire de 20 pour 100 à 5910 Å, tandis qu'à 5170 Å l'effet est tout juste sensible.

Vesper et Rollefson [28] ne constatent aucune variation de ε par addition d'air à la pression de 1 atm.

Smith, Ritchie et Ludlam [29] indiquent une légère augmentation de ε quand la pression dépasse 1 atm, alors que Schild et Walker [30] travaillant dans l'absorption continue observent pour l'air à 1 atm une courbe d'absorption identique à celle de Acton, Aickin et Bayliss [12].

Dans aucun de ces travaux on ne semble se préoccuper de la densité initiale de la vapeur ni s'attacher à faire varier systématiquement la pression partielle du gaz étranger.

Kondratiew et Polack [23], étudiant l'iode à ce point de vue, obtiennent une augmentation de ε qu'ils pensent atteindre une valeur limite, encore que leur courbe ne paraisse pas autoriser une telle extrapolation. Wimmer [31] a publié des modifications apportées par les gaz étrangers à l'absorption infrarouge du gaz carbonique. En utilisant ses données on peut tracer la courbe densité optique, pression partielle étrangère et l'on trouve qu'elle semble amorcer un maximum. Malheureusement, les données s'arrêtent avant qu'on puisse préciser cette circonstance.

De même Kussmann [32], opérant sur le gaz chlorhydrique dans l'infrarouge, a entrevu une courbure « qui paraît réelle » dit-il, mais il adopte tout de même une loi linéaire pour lier la densité optique à la pression partielle du gaz étranger.

Mes conclusions ne sont pas en désaccord avec ces résultats disparates et elles semblent pouvoir les coordonner.

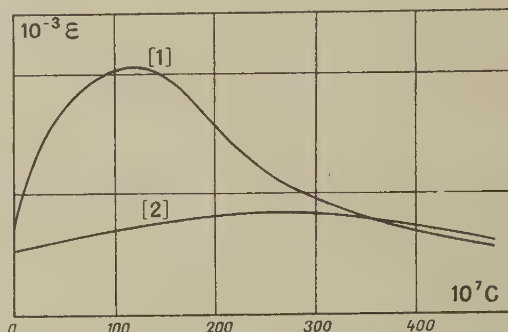


Fig. 12.

Sur la figure 12 on voit qu'en partant d'une faible densité de vapeur et étudiant une raie de fréquence élevée, on pourra noter des effets sensibles, dépassant même 20 pour 100 sur la valeur de ε. C'est la courbe 1. Si au contraire on part de fortes densités de la vapeur, il faudra utiliser des pressions élevées pour n'avoir qu'un phénomène peu marqué, pour lequel on serait tenté d'adopter une loi linéaire. C'est le cas de la courbe 2.

On doit trouver là les raisons des résultats linéaires de Kussmann ainsi que de celui de Bayliss et Rees (*loc. cit.*) étudiant l'absorption générale du brome. Opérant à 4150 Å, ils donnent pour ε une variation linéaire avec les pressions partielles de CO^2 et O^2. Mais, même pour l'oxygène qui agit plus vite, ils ne peuvent voir le maximum car ils ne dépassent pas la pression de 60 cm de mercure et ont trop peu de points pour déterminer leur courbe.

J'ai trouvé que l'effet de gaz diminue en général quand la fréquence du saut énergétique diminue. Ce résultat semble en accord avec les auteurs qui ont publié quelques résultats à différentes fréquences.

J'ai relevé deux effets opposés à cette loi, tous les deux pour le brome. Jost [27], entre 5910 et 5170, trouve une variation inverse, ainsi que Bayliss et Rees. On voit d'ailleurs que les fréquences de Jost sont assez peu éloignées pour que, eu égard à l'erreur possible sur ε, l'effet trouvé puisse être inversé par

une variation des densités initiales du brome, non indiquées. La même explication vaut pour le résultat de Bayliss et Rees puisque, comme je l'ai mentionné plus haut, la variation sur ε est faible quand on se déplace dans l'absorption continue du brome, alors que les grandes variations de l'ε initial ont dû les inciter à modifier leur densité de vapeur initiale.

L'augmentation de l'effet de gaz avec la fréquence a été observée dans le cas de l'iode et de l'oxygène par F. W. Lewis et H. Q. Fuller [22], ainsi que pour le brome et l'oxygène par Kondratiew et Polak [23]. Cette revue bibliographique montre donc que mes observations ne s'opposent pas aux résultats déjà connus mais qu'elles les étendent considérablement.

Puisqu'ici encore on n'a pas de déplacement des arêtes, on peut, de la même façon qu'au paragraphe IV, considérer que les coefficients ε mesurent la probabilité pour que les molécules participent à l'absorption des radiations comprises entre deux valeurs extrêmes. Pour que cette définition ait un sens, il ne faut pas que la densité du gaz étranger devienne trop élevée : c'est pourquoi la pression n'a pas dépassé 1 atm dans mes expériences.

Il faut aussi, comme je l'ai fait, ne grouper que des raies réelles ayant la même origine énergétique. C'est donc un ε global que l'on mesure. Les renseignements qu'on a sur la répartition des composantes ne permettent certainement pas la définition théorique d'un ε moyen, comme l'a fait Elsasser [33] qui suppose une suite indéfinie de composantes équidistantes également intenses. Je garde donc pour ε une définition expérimentale liée à mon pouvoir de résolution.

La théorie de Lorentz prévoit que la largeur d'une raie, l'intensité demeurant constante, augmente proportionnellement à la quantité du gaz inerte ajouté. En aucun cas elle ne peut prévoir le maximum. Il en est de même de la théorie de Margenau [34] qui trouve des variations linéaires dans de larges limites de pression.

La seule théorie qui, à ma connaissance, implique une courbure dans la représentation $\varepsilon = f(p)$ est celle de Kondratiew et Polak (*loc. cit.*); encore conduit-elle à une fonction homographique en désaccord avec la loi du maximum.

Bayliss et Rees (*loc. cit.*) pensent que la variation de ε en fonction de la densité du gaz étranger est due à un choc triple entre un photon, une molécule de vapeur et une molécule étrangère. Les effets observés dépendraient alors strictement des facteurs qui déterminent les chances de collision, leur durée et les forces inter-moléculaires. Ces auteurs trouvaient une relation étroite entre l'action de chaque gaz sur le brome et le coefficient de recombinaison de la molécule de brome en présence de ce gaz, déterminé par Rabinovitch [35] et en tiraient la conclusion suivante : dans la dissociation, l'addition d'un photon pendant la collision d'une molécule de brome avec une molécule de gaz étranger produit la scission du brome en deux atomes. Ici, c'est la réciproque, conformément au principe de la réversibilité microscopique. deux atomes normaux de brome s'approchent et forment momentanément une molécule instable. Elle a des chances égales d'être dans les états électroniques de poids statistiques égaux, que l'on peut fermer à partir d'atomes normaux. La stabilisation de l'une de ces molécules provisoires entraînera seulement la perte de son énergie de vibration si son état est l'état $\Sigma + g$, mais entraînera une transition électronique si son état est un état excité. Il faut penser que la stabilisation par choc ternaire avec une radiation d'un état excité est fort rare. Ainsi s'explique l'augmentation de ε pour l'absorption continue dont l'état initial est l'état $\Sigma + g$. Mais cette théorie n'explique pas comment l'effet est encore très sensible sur les arêtes du brome dont l'état initial est éloigné de l'état fondamental, et l'on a vu que la prédissociation est peu probable d'après les variations observées pour la vapeur pure.

Puisque l'effet de gaz est le même pour trois vapeurs différentes, on ne peut guère songer à une association moléculaire qui rendrait compte pour chacune de la constance du rapport densité du gaz au maximum, densité de la vapeur. Ce serait une coïncidence surprenante.

Lorsqu'une molécule a absorbé un quantum d'énergie de la lumière incidente, elle doit se désactiver pour redevenir absorbante. Elle peut le faire en cédant son énergie sous forme cinétique aux molécules voisines. Si l'on augmente cette possibilité de désactivation en amenant des molécules étrangères, surtout légères, dans le voisinage, on verra ε augmenter. Pour comprendre le maximum de ε, il faut alors mettre en jeu une cause d'abaissement de ε indépendante de la transition électronique. Cette cause opère de la même façon pour des transitions à ε indépendant de la densité (loi de Beer) ou croissant (CrO^2Cl^2) ou décroissant avec elle (Br^2). Il est vraisemblable que les molécules du gaz créent un champ qui « paralyse » toute transition électronique.

Ces explications, toutes verbales, ne montrent pas comment la valeur critique de ce champ correspond pour chaque gaz à un nombre déterminé de molécules entourant une molécule absorbante

$$\left(\frac{C_{\max}}{C_{\text{vap}}} = \text{const.}\right)$$

et pourquoi cette concentration critique est proportionnelle à la masse moléculaire des molécules inertes.

D'après ce qui précède, on voit que, contrairement aux idées admises jusqu'ici, les écarts à la loi de Beer pour une vapeur pure ne semblent pas liés étroitement à l'effet des gaz étrangers sur cette même vapeur.

Si la loi du maximum en présence des gaz étrangers

se vérifie d'une façon étendue sur d'autres vapeurs, on aura là une *possibilité intéressante de dosages spectroscopiques en milieu gazeux.*

Dans les études d'équilibres chimiques, par exemple, on devra considérer que la mesure du coefficient ε d'une couche absorbante ne détermine pas de façon univoque la concentration du mélange. Cette circonstance peut, au voisinage du maximum, causer des erreurs assez grandes.

De toutes façons, elle doit orienter la technique en ce qui concerne le choix de la quantité initiale du corps absorbant et la longueur d'onde utilisée.

Manuscrit reçu le 15 décembre 1943.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] KANTZER, *Thèse Fac. Sc. Paris*, n° **2869**, Jouve, édit. Paris 1942.
[2] BUISSON et FABRY, *J. de Physique*, 1910, **9**, p. 933.
[3] LAMBREY, *Ann. de Physique*, 1930, **14**, p. 95.
[4] KANTZER, *Dip. Et. Sup. Paris*, n° **522**, 1933.
[5] RITSCHL, *Zeit. f. Phys.*, 1927, **42**, p. 172.
[6] KANTZER, *C. R. Acad. Sc.*, 1934, **198**, p. 1226; *C. R. Acad. Sc.*, 1933, **196**, p. 1882.
[8] NAKAMURA, *Mem. Coll. Sc. Kyoto Univ.*, 1926, A **10**, p. 10-131.
[9] W. G. BROWN, *Phys. Rev.*, 1931, **38**, p. 1179.
[10] R. S. MULLIKEN, *Rev. of Mod. Phys.*, 1932, **4**, p. 17.
[11] USHIDA et OTA, *Jap. J. of Phys.*, 1928, **5**, p. 59.
[12] ACTON-AICKIN-BAYLISS, *J. Chem. Phys.*, 1936, **4**, p. 474.
[13] BAYLISS et REES, *J. Chem. Phys.*, 1939, **7**, p. 854.
[14] BAYLISS et REES, *Trans. Farad. Soc.*, 1939, **35**, p. 792.
[15] GIBSON et HEITLER, *Zeits. f. Phys.*, 1928, **49**, p. 465.
[16] R. S. MULLIKEN, *J. Chem. Phys.*, 1936, **4**, p. 620.
[17] WEISSKOPF, *Phys. Zeit.*, 1933, **34**, p. 1.
[18] LEIFSON, *Astr. Journ.*, 1926, **63**, p. 73.
[19] HERMAN, *Ann. de Physique*, 1939, **11**, p. 548.
[20] JANSSEN, *C. R. Acad. Sc.*, 1887, **105**, p. 327 et 1888, **106**, p. 1118.
[21] HOLTSMARK, *Zeit. f. Phys.*, 1925, **34**, p. 722.
[22] F. W. LOWIS et H. Q. FULLER, *Phys. Rev.*, 1932, **39**, p. 180.
[23] KONDRATIEW et POLAK, *Zeit. f. Phys.*, 1932, **76**, p. 386; *Phys. Zeit. U. R. S. S.*, 1933, **4**, p. 769.
[24] BROWN et GIBSON, *Phys. Rev.*, 1932, **40**, p. 529.
[25] KANTZER, *C. R. Acad. Sc.*, 1939, **209**, p. 675.
[26] KANTZER, *C. R. Acad. Sc.*, 1935, **201**, p. 1030.
[27] JOST, *Zeit. f. Phys. Chem.*, 1929, **3**, p. 102.
[28] VESPER et ROLLEFSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1934, **56**, p. 620.
[29] SMITH, RITCHIE, LUDLAM, *J. Chem. Soc.*, 1937, p. 1680.
[30] SCHILD et WALKER, *Trans. Farad. Soc.*, 1938, **34**, p. 1506.
[31] WIMMER, *Ann. der Phys.*, 1926, **81**, p. 1109.
[32] KUSSMANN, *Zeit. f. Phys.*, 1928, **48**, p. 831.
[33] ELSASSER, *Phys. Rev.*, 1938, **54**, p. 126.
[34] MARGENAU, *Phys. Rev.*, 1935, **48**, p. 755.
[35] RABINOVITCH, *Trans. Farad. Soc.*, 1937, **33**, p. 283.

THÉORIE CORPUSCULAIRE DE LA LUMIÈRE. EXPLICATION DE L'ENTRAINEMENT DES ONDES PAR LA MATIÈRE EN MOUVEMENT

Par M. DOLIGEZ,
Ingénieur civil des Mines.

Sommaire. — La lumière est influencée par un champ de gravitation et déviée de la ligne droite. En conséquence, dans sa traversée des corps transparents, elle doit subir l'influence des champs gravitationnels extrêmement intenses qui avoisinent les noyaux atomiques. La direction générale de la lumière doit rester la ligne droite dans les corps isotropes, par raison de symétrie.

Partant de là et à l'aide de raisonnements très simples et de calculs élémentaires, l'auteur retrouve les lois de l'entraînement de la lumière par la matière en mouvement : formule de Fresnel, vérifiée par Fizeau, ainsi que la formule plus précise proposée par Lorentz et vérifiée par Zeeman.

On admet généralement aujourd'hui que la lumière est pesante. Ceci se déduit des théories d'Einstein, et le fait a été vérifié au cours des éclipses totales du Soleil en 1919 par l'expédition Grommelin et Davidson et celle d'Eddington et Cottingham.

Or, si la lumière est déviée de la ligne droite lorsqu'elle passe à proximité du disque solaire, elle doit l'être également lorsqu'elle passe à proximité des noyaux atomiques dans sa traversée des corps transparents. La densité des noyaux atomiques est en effet énorme, de l'ordre de plusieurs dizaines de millions, et l'on admet généralement que l'attraction newtonienne est inversement proportionnelle à une puissance de la distance supérieure à 2 lorsqu'on se trouve à proximité du corps attirant. Le champ gravitationnel au voisinage d'un noyau est donc infiniment plus intense qu'au voisinage du disque solaire.

Ces considérations nous ont amené à supposer que le trajet de la lumière à l'intérieur des corps transparents isotropes ne s'effectue pas en ligne droite, mais suivant une ligne sinueuse dont la direction générale figure la ligne droite généralement admise. Le trajet le long de cette ligne sinueuse

s'effectuant à la vitesse invariable C de la lumière, soit environ 300 000 km à la seconde. Les sommets de la ligne sinueuse sont les sommets de l'hyperbole que le grain de lumière, ou photon, décrit autour d'un noyau atomique comme foyer. Dans les corps isotropes, la direction générale reste la ligne droite par raison de symétrie.

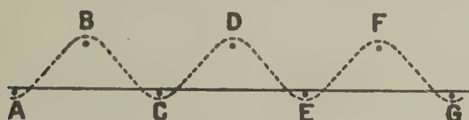


Fig. 1.

La vitesse apparente est évidemment inférieure à la vitesse réelle C, puisque pour aller d'un point A à un point G, le photon parcourt le chemin ABCDEFG (*fig.* 1). L'indice de réfraction n'est autre que le rapport de la longueur du chemin réel ABCDEFG au chemin apparent qui est la distance AG.

Étant donné que le photon est animé d'une vitesse énorme, chaque changement d'orientation provoqué par le voisinage d'un noyau atomique exerce sur ce noyau une réaction qui le déplace perpendiculairement à la direction générale de propagation. C'est la vibration transversale de Fresnel. C'est bien en effet une vibration transversale élastique dans le corps considéré. Dans notre hypothèse il est inutile de faire intervenir l'éther. La vibration est une manifestation de la gravitation.

Nous pourrions nous en tenir là et en déduire les lois de l'optique d'après les théories bien connues de Fresnel. Mais puisque nous avons admis le trajet en zigzag du photon à l'intérieur des corps transparents, nous avons essayé d'en déduire directement les lois de l'optique. L'explication directe est possible pour la plupart d'entre elles. Certains phénomènes comme la polarisation et les interférences nécessitent quelques hypothèses supplémentaires sur la constitution du photon.

Nous nous bornerons dans cet article à expliquer l'expérience de Fizeau sur l'entraînement partiel des ondes lumineuses par la matière en mouvement et à calculer le coefficient d'entraînement. Ce phénomène n'a pu être expliqué par les théories classiques qu'en admettant un entraînement partiel de l'éther ou une contraction des corps en mouvement. Ce sont là des hypothèses assez peu fondées.

Entraînement des ondes par la matière. — Soit un trajet en zigzag OABCDEF (*fig.* 2) d'un photon autour des atomes d'un corps transparent au repos, dans la direction générale OX. Le photon accomplit le trajet de O à F en un temps T, à la vitesse réelle C, le long de la ligne brisée OABCDEF

$$OA + AB + BC + CD + DE + EF = CT.$$

La vitesse apparente est

$$V_a = \frac{OF}{T}.$$

L'indice de réfraction n du corps est égal à

$$n = \frac{C}{V_a},$$

c'est le rapport entre la longueur de la ligne brisée OABCDEF et la distance en ligne droite OF.

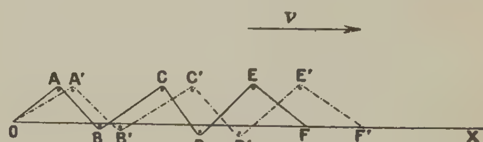


Fig. 2.

Donnons au corps transparent une vitesse v dans le sens de la propagation de la lumière. Pendant la durée du trajet du photon de O en A, l'atome A est venu en A′ à cause du déplacement, B est venu en B′, C en C′ et ainsi de suite. La ligne brisée s'étire et le rapport entre le chemin OA′C′B′E′F′ et la longueur OF′ est évidemment plus petit que le rapport entre OABCDEF et OF. L'indice de réfraction diminue, la vitesse apparente du photon dans le corps transparent est augmentée.

Pour calculer la variation de l'indice, nous assimilerons le chemin en zigzag à une ligne brisée, ce qui peut s'admettre étant donné que la distance qui sépare deux noyaux atomiques voisins est très grande par rapport au diamètre des noyaux.

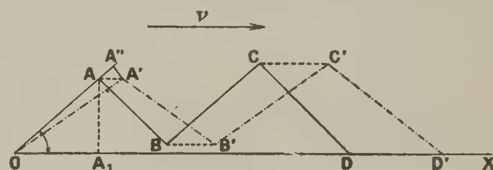


Fig. 3.

Le photon parti de O (*fig.* 3) à l'instant zéro trouvera l'atome A en A′ au temps t. Nous aurons

$$AA' = vt. \qquad (1)$$

Il parcourt le segment OA′ à la vitesse C, d'où

$$OA' = Ct. \qquad (2)$$

En éliminant t entre (1) et (2)

$$AA' = OA' \frac{v}{C}.$$

Sur OA portons

$$OA'' = OA'.$$

L'angle AOA′ étant très petit, il est permis de

poser

$$OA' = OA'' = OA + AA''$$
$$= OA + AA' \cos\widehat{AOX},$$
$$OA' = OA + \frac{v}{C} OA' \cos\widehat{AOX}.$$

D'où

$$OA'\left(1 - \frac{v}{C}\cos\widehat{AOX}\right) = OA,$$
$$OA' = OA + \frac{v}{C} OA \cos\widehat{AOX}$$

en négligeant les infiniment petits du second ordre.

$$OA' = OA + \frac{v}{C} OA_1,$$

OA_1 étant la projection de OA sur OX.

En appliquant ce raisonnement à tous les éléments de la ligne brisée, on obtient

$$\Sigma OA' = \Sigma OA + \frac{v}{C}\Sigma OA_1. \qquad (3)$$

Appelons :

V_a, la vitesse apparente de la lumière dans le corps au repos.

V'_a, la vitesse apparente de la lumière dans le corps en mouvement.

T, le temps que met le photon pour parcourir dans le corps au repos la ligne brisée OABCD.

T', le temps que met le photon pour parcourir dans le corps en mouvement la ligne brisée OA'B'C'D'.

On a

$$OD = V_a T, \qquad OD' = V'_a T', \qquad DD' = vT'.$$

Or,

$$OD' = OD + DD',$$

d'où

$$V'_a T' = V_a T + vT',$$
$$T'(V'_a - v) = V_a T.$$

D'autre part,

$$\Sigma OA = CT, \qquad \Sigma OA' = CT'.$$

D'où

$$\frac{\Sigma OA'}{C}(V'_a - v) = \frac{\Sigma OA}{C} V_a. \qquad (4)$$

L'équation (3) peut s'écrire

$$\Sigma OA' = \Sigma OA + \frac{v}{C} OD$$
$$= \Sigma OA + \frac{v}{C} V_a T$$
$$= \Sigma OA + \frac{v}{C} V_a \frac{\Sigma OA}{C}.$$

D'où

$$\Sigma OA' = \Sigma OA\left(1 + \frac{vV_a}{C^2}\right). \qquad (5)$$

En divisant (4) et (5) membre à membre, on obtient

$$V'_a - v = \frac{V_a}{\left(1 + v\frac{V_a}{C^2}\right)}, \qquad (6)$$

$$V'_a = v + V_a\left(1 + v\frac{V_a}{C^2}\right)^{-1} = V_a + v\left(1 - \frac{V_a^2}{C^2}\right).$$

Or $\frac{C}{V_a}$ est l'indice de réfraction n du corps

$$V'_a = V_a + v\left(1 - \frac{1}{n^2}\right).$$

Nous retrouvons la formule de Fresnel sur l'entraînement des ondes lumineuses par la matière, formule vérifiée expérimentalement par Fizeau.

Il est bon de remarquer que nous avons obtenu ce résultat en supposant simplement que la structure de la lumière est corpusculaire et que la propagation dans un milieu isotrope est rectiligne.

La formule (6) s'écrit encore

$$V'_a = \frac{v + V_a}{1 + v\frac{V_a}{C^2}}.$$

C'est la loi de composition des vitesses déduite des formules de Lorentz.

Composition des vitesses non parallèles. — La même méthode permet d'établir la loi de composition des vitesses lorsque la vitesse d'entraînement n'est pas parallèle à la vitesse apparente de la lumière.

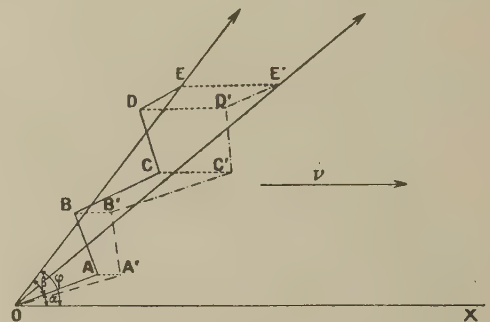


Fig. 4.

Supposons v dirigé suivant OX (*fig.* 4). Au repos le rayon lumineux décrit la ligne brisée OABCDE suivant une direction générale OE faisant avec OX l'angle φ. Lorsque le corps est animé de la vitesse v, la trajectoire devient OA'B'C'D'E'. La vitesse apparente est dirigée suivant OE'. Nous allons déterminer sa valeur. Posons

$$\widehat{AOX} = \alpha, \qquad \widehat{AOE} = \beta.$$

On peut poser, en négligeant les infiniment petits du second ordre,

$$OA' = OA + AA' \cos\alpha.$$

Or,

$$\alpha = \varphi - \beta,$$

$$OA' = OA + AA' \cos(\varphi - \beta)$$
$$= OA + AA' \cos\varphi \cos\beta + AA' \sin\varphi \sin\beta.$$

Si t est le temps mis par la lumière pour aller de O en A'

$$t = \frac{OA'}{C},$$

$$AA' = vt = \frac{v}{C} OA'.$$

D'où

$$OA' = OA + \frac{v}{C} OA' \cos\varphi \cos\beta + \frac{v}{C} OA' \sin\varphi \sin\beta.$$

Dans les termes en $\frac{v}{C}$ on peut remplacer OA' par OA en négligeant les infiniment petits du second ordre.

$$OA' = OA + \frac{v}{C} \cos\varphi\, OA \cos\beta + \frac{v}{C} \sin\varphi\, OA \sin\beta.$$

Cette relation est valable pour tous les vecteurs OA, AB, BC.... On s'en rend compte en menant par A une parallèle à A'B'.

Nous pouvons donc écrire

$$\Sigma OA' = \Sigma OA + \frac{v}{C} \cos\varphi\, \Sigma OA \cos\beta + \frac{v}{C} \sin\varphi\, \Sigma OA \sin\beta.$$

Or

$$\Sigma OA \cos\beta = OE \qquad \text{et} \qquad \Sigma OA \sin\beta = 0.$$

D'où

$$\Sigma OA' = \Sigma OA + \frac{v}{C} \cos\varphi\, OE = \Sigma OA + \frac{v}{C} \cos\varphi \frac{V_a}{C} \Sigma OA,$$

puisque

$$\frac{C}{V_a} = \frac{\Sigma OA}{OE} = n \quad \text{(indice de réfraction du corps au repos).}$$

Donc

$$\Sigma OA' = \Sigma OA \left(1 + \frac{v V_a \cos\varphi}{C^2}\right). \qquad (1)$$

Or

$$OE = V_a T, \qquad OE' = V'_a T', \qquad EE' = vT'.$$

En appelant T le temps mis par le photon pour aller de O en E et T' le temps pour aller de O en E'.

Or

$$OE' = OE + EE' \cos\varphi$$

en négligeant les infiniment petits du second ordre

$$V'_a T' = V_a T + vT' \cos\varphi,$$
$$(V'_a - v\cos\varphi) T' = V_a T.$$

D'autre part

$$\frac{\Sigma OA}{C} = T, \qquad \frac{\Sigma OA'}{C} = T'.$$

D'où

$$\frac{V'_a - v\cos\varphi}{C} \Sigma OA' = \frac{V_a}{C} \Sigma OA. \qquad (2)$$

En divisant membre à membre (1) et (2)

$$V'_a - v\cos\varphi = \frac{V_a}{1 + \frac{v V_a \cos\varphi}{C^2}}, \qquad V'_a = \frac{V_a + v\cos\varphi}{1 + \frac{V_a v \cos\varphi}{C^2}}, \qquad (3)$$

en négligeant les infiniment petits du second ordre.

On retrouve la loi de composition des vitesses du paragraphe précédent; v a été remplacé par $v \cos\varphi$, valeur de sa projection sur la direction de la lumière.

La formule (3) peut encore s'écrire

$$V'_a = v\cos\varphi + V_a\left(1 - \frac{v V_a}{C^2}\cos\varphi\right)$$
$$= V_a + v\cos\varphi\left(1 - \frac{V_a^2}{C^2}\right)$$
$$= V_a + v\cos\varphi\left(1 - \frac{1}{n^2}\right).$$

On retrouve la formule classique de l'entraînement des ondes quand la vitesse d'entraînement fait un angle φ avec la direction de propagation de la lumière.

Ainsi donc par des calculs élémentaires, en nous appuyant sur le fait constaté et admis généralement à l'heure actuelle que la lumière est soumise à l'attraction gravitationnelle, nous avons démontré l'influence du déplacement des corps transparents sur la vitesse apparente de la lumière et nous avons calculé le coefficient d'entraînement. Nous insistons aussi sur ce fait que, dans notre hypothèse, la vitesse réelle de la lumière reste toujours égale à elle-même. La traversée d'un corps transparent modifie la vitesse apparente sans influer sur la vitesse réelle.

(Manuscrit reçu le 13 décembre 1943.)

NOTE.

M. le Professeur Darmois nous a demandé s'il était possible d'expliquer par notre théorie la formule proposée par Lorentz en 1895 et vérifiée par Zeeman en 1927, donnant le coefficient d'entraînement :

$$1 - \frac{1}{n^2} - \frac{\lambda}{n}\frac{dn}{d\lambda}.$$

La présente Note a pour but de proposer une explication simple de cette correction.

Nous avons vu que le chemin parcouru réellement par le photon est un chemin en zigzag. Nous pouvons admettre que la ligne brisée ainsi parcourue est équivalente à une ligne brisée régulière dont chacun des crochets est en quelque sorte la moyenne des crochets de la ligne brisée réelle.

Considérons trois noyaux atomiques voisins ABC se trouvant sur la trajectoire du photon et figurant

ce crochet moyen, de part et d'autre de la direction de propagation générale ST (*fig.* 5).

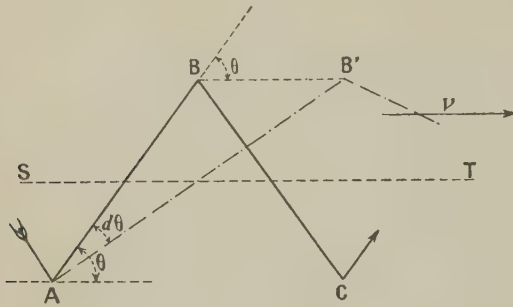


Fig. 5.

Si θ est l'angle de AB et de ST, on voit immédiatement que

$$n = \frac{1}{\cos\theta};$$

à l'aide de cette simplification, on déduit immédiatement le coefficient d'entraînement de Fresnel

$$1 - \frac{1}{n^2}.$$

En effet, si le milieu transparent est animé d'une vitesse v dans le sens de S vers T, B viendra en B pendant la durée t du trajet du photon de A vers B Le nouvel indice n' sera

$$n' = \frac{1}{\cos(\theta - d\theta)} = \frac{1}{\cos\theta(1 + d\theta \operatorname{tg}\theta)} = n(1 - d\theta \operatorname{tg}\theta).$$

Or,

$$AB' \, d\theta = BB' \sin\theta,$$

$$d\theta = \frac{BB'}{AB'} \sin\theta.$$

D'autre part le temps t est égal à

$$t = \frac{AB'}{C} = \frac{BB'}{v}.$$

D'où

$$\frac{BB'}{AB'} = \frac{v}{C},$$

C étant la vitesse constante du photon. Donc

$$d\theta = \frac{v}{C} \sin\theta.$$

D'où

$$n' = n\left(1 - \frac{v}{C} \frac{\sin^2\theta}{\cos\theta}\right).$$

Or,

$$n = \frac{1}{\cos\theta}, \qquad \sin^2\theta = \frac{n^2 - 1}{n^2}.$$

D'où

$$n' = n\left[1 - \frac{v}{C} \frac{n^2 - 1}{n}\right] = n\left[1 - \frac{v}{C} n\left(1 - \frac{1}{n^2}\right)\right]. \quad (1)$$

En appelant V_a et V'_a les vitesses apparentes du photon respectivement dans le corps au repos et dans le corps en mouvement, on aura

$$\frac{C}{V'_a} = \frac{C}{V_a}\left[1 - \frac{v}{V_a}\left(1 - \frac{1}{n^2}\right)\right] = \frac{C}{V_a + v\left(1 - \frac{1}{n^2}\right)}.$$

Le coefficient d'entraînement est bien $\left(1 - \frac{1}{n^2}\right)$.

Dans ce calcul nous avons fait abstraction du déplacement transversal des atomes sous l'impulsion du photon. Ce déplacement est la cause du phénomène de dispersion, ainsi que nous allons brièvement l'expliquer.

Considérons les trois noyaux atomiques voisins ABC dans le corps au repos (*fig.* 6).

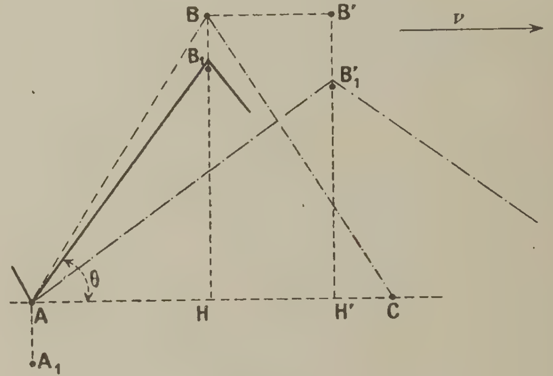


Fig. 6.

Le passage du photon autour de A produit sur ce noyau une réaction qui est une véritable percussion et qui tend à déplacer A vers A_1. Les liaisons interatomiques tendent à entraîner les atomes voisins. B viendra donc en B_1. Si l'on admet que la vitesse de transmission de l'effet gravitationnel est supérieure à la vitesse de la lumière, c'est en B_1 que le photon trouvera l'atome B et non en B, position initiale. Le trajet AB_1 est évidemment plus court que le trajet AB. L'action du photon sur les noyaux atomiques a donc pour résultat d'aplatir la ligne brisée et de diminuer l'indice de réfraction. L'indice variera suivant l'importance de ce déplacement. C'est le phénomène de dispersion.

Sans entrer dans des considérations sur les liaisons interatomiques, on peut admettre que la vitesse du déplacement de B vers B_1 est proportionnelle à la vitesse de déplacement de A vers A_1 et que cette dernière est proportionnelle à la masse du photon perturbateur.

Nous supposons, et c'est là une hypothèse supplémentaire de notre théorie, que la masse du photon est liée à la longueur d'onde et qu'elle lui est proportionnelle. Nous serons amenés à développer ultérieurement cette hypothèse pour la compréhension des phénomènes d'interférence.

La vitesse de déplacement de B vers B_1 est donc de la forme $V = k_1\lambda$.

Le déplacement BB_1 augmente donc avec λ, c'est-à-dire que l'indice n diminue quand la longueur d'onde augmente.

La position du point B_1 au moment du passage du photon autour de l'atome B dépend de la vitesse V et du temps qui s'écoule entre l'effet d'entraînement de B par A et le passage du photon en B_1. En première approximation, nous supposerons que ce temps est proportionnel au temps que met la lumière pour parcourir AB_1. Nous aurons

$$t = k_2 \frac{AB_1}{C},$$

$$t = k_2 \frac{AH}{C \cos\theta},$$

$$t = k_2 \frac{n}{C} AH.$$

D'où, en désignant par la lettre L la longueur BB_1,

$$L = Vt, \qquad L = k_3 \frac{n\lambda}{C} AH. \tag{2}$$

Supposons maintenant le corps en mouvement : B vient en B', B_1 en B'_1. Le déplacement $B'B'_1$ est supérieur à BB_1 puisqu'un temps plus grand est nécessaire au photon pour rejoindre B'_1. Posons

$$B'B'_1 = L + dL.$$

C'est ce déplacement supplémentaire dL qui correspond au terme de correction introduit par Lorentz. On voit immédiatement qu'il augmente le coefficient d'entraînement. Notre théorie rend compte très simplement du sens du phénomène. Nous allons l'évaluer approximativement.

En dérivant l'équation (2) pour un λ donné, on a

$$\frac{dL}{L} = \frac{dn}{n} + \frac{\Delta(AH)}{AH} = \frac{dn}{n} + \frac{HH'}{AH}.$$

Or,

$$HH' = BB' = vt.$$

En première approximation on peut écrire

$$AH = AB \cos\theta = Ct \cos\theta.$$

D'où

$$\frac{dL}{L} = \frac{v}{C \cos\theta} + \frac{dn}{n}. \tag{3}$$

Le déplacement supplémentaire dL provoque une variation de l'indice n' égale à $\Delta n'$ exactement comme le ferait une augmentation de la masse du photon ou encore une augmentation de λ.

Appelons $\Delta\lambda$ l'augmentation de λ qui serait nécessaire pour provoquer une augmentation de n' égale à $\Delta n'$ *dans le corps au repos*. Nous aurons évidemment

$$\frac{\Delta n'}{\Delta\lambda} = \frac{dn}{d\lambda}, \tag{4}$$

en appelant $\frac{dn}{d\lambda}$ la variation de l'indice avec la longueur d'onde pour la longueur d'onde considérée et le corps à l'état de repos. On peut en effet admettre que les forces interatomiques restent les mêmes à l'état de repos et à l'état de mouvement puisqu'il s'agit d'un mouvement de translation uniforme.

Or, si à l'état de repos nous dérivons l'équation (2), nous obtenons, puisque AH est invariable,

$$\frac{dL}{L} = \frac{d\lambda}{\lambda} + \frac{dn}{n}. \tag{5}$$

Nous recherchons l'augmentation $\Delta\lambda$ qu'il faut donner à λ pour que l'indice n' augmente de $\Delta n'$, le corps étant au repos. Il faut donc écrire que les premiers membres des équations (3) et (5) sont égaux.

On en déduit

$$\frac{d\lambda}{\lambda} = \frac{v}{C \cos\theta}.$$

Le $\Delta\lambda$ cherché est donc

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda v}{C \cos\theta}, \qquad \Delta\lambda = \lambda \frac{vn}{C}.$$

Et l'équation (4) nous donne

$$\Delta n' = \Delta\lambda \frac{dn}{d\lambda}, \qquad \Delta n' = \frac{vn}{C} \lambda \frac{dn}{d\lambda}.$$

Il faut ajouter cette quantité à la valeur de n' donnée par l'équation (1). La valeur rectifiée sera donc

$$n' \text{ rectifiée} = n' + \Delta n' = n\left[1 - \frac{v}{C} n \left(1 - \frac{1}{n^2}\right) + \frac{v}{C} \lambda \frac{dn}{d\lambda}\right]$$
$$= n\left[1 - \frac{v}{C} n \left(1 - \frac{1}{n^2} - \frac{\lambda}{n} \frac{dn}{d\lambda}\right)\right].$$

D'où

$$\frac{C}{V'_n} = \frac{C}{V_n + v\left(1 - \frac{1}{n^2} - \frac{\lambda}{n}\frac{dn}{d\lambda}\right)}.$$

Le coefficient d'entraînement est bien

$$1 - \frac{1}{n^2} - \frac{\lambda}{n}\frac{dn}{d\lambda}.$$

Il y a augmentation du coefficient d'entraînement, car $\frac{dn}{d\lambda}$ est négatif, l'indice diminuant quand λ augmente.

Notre démonstration n'a pas la prétention d'être rigoureuse. C'est une première approximation. Pour serrer de plus près le phénomène il faut faire intervenir la vitesse gravitationnelle.

DIVERGENCE PAR L'EFFET DE LA CHARGE D'ESPACE D'UN FAISCEAU ÉLECTRONIQUE CYLINDRIQUE NON ACCÉLÉRÉ

Par M. Georges GOUDET et Mlle A.-M. GRATZMULLER.

Les Laboratoires L. M. T. de la Société « Le Matériel Téléphonique ».

Sommaire. — I. Introduction. — *Objet du travail* : Un faisceau électronique cylindrique se propage entre deux électrodes planes indéfinies, normales au faisceau et portées au même potentiel; on étudie l'augmentation relative du diamètre du faisceau sous l'effet de la charge d'espace.

II. Établissement des formules. — Moyennant quelques hypothèses simplificatrices, on calcule en tous points de la surface du faisceau, la composante radiale du champ électrique dont l'action sur les électrons provoque l'effet étudié. On en déduit la trajectoire d'un électron périphérique.

On donne finalement la relation qui existe entre l'augmentation relative du diamètre du faisceau au niveau de la seconde électrode, le courant électronique, la tension qui a servi à donner aux électrons leur vitesse initiale et les données géométriques : diamètre du faisceau et distance des électrodes.

Cette formule généralise un résultat établi par Watson [1] dans le cas où les électrodes sont infiniment éloignées l'une de l'autre. Elle fait intervenir une fonction dont on a calculé les valeurs numériques dans un certain intervalle au delà duquel elles s'identifient pratiquement à l'expression asymptotique donnée par Watson.

III. Limite de validité. — On discute enfin les limites de validité des hypothèses de base du calcul.

I. — Introduction.

A. Nous nous proposons d'examiner l'effet de la charge d'espace sur un faisceau électronique cylindrique se propageant dans l'espace dépourvu de champ appliqué, compris entre deux électrodes illimitées 1 et 2, planes et parallèles.

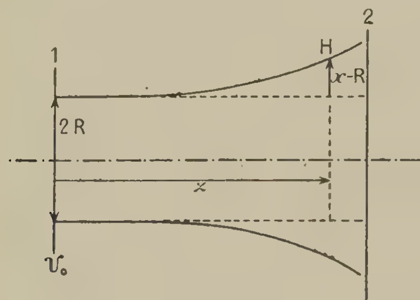


Fig. 1.

Soient R le rayon du faisceau et $-\rho$ la densité de charge, uniforme dans toute la section; l'électrode 1, au potentiel $\mathcal{U}_0$, communique aux électrons la vitesse $v_0 = \sqrt{\frac{2e}{m}\mathcal{U}_0}$, $-e$ et m étant respectivement la charge et la masse de l'électron.

Lorsque la densité de charge est suffisamment faible, le faisceau se propage en conservant sensiblement son rayon R et la vitesse uniforme v_0; mais aux densités de charge plus élevées, il existe en tout point du faisceau un champ électrique non négligeable dû aux actions mutuelles des électrons; sa composante radiale E_r tend à épanouir le faisceau; nous étudierons la variation relative du rayon $\frac{x-R}{R}$ en fonction de la distance z à l'électrode 1 (*fig.* 1). Ceci revient à étudier la trajectoire d'un électron périphérique.

B. Afin de simplifier l'étude, nous ferons quelques hypothèses de départ, que nous justifierons *a posteriori*, et dont nous préciserons les limites de validité.

1. Nous admettrons tout d'abord que la variation relative du rayon est suffisamment faible pour n'introduire qu'une modification négligeable dans la valeur du champ à la surface extérieure du faisceau. Le problème revient donc à calculer le champ à la surface d'un faisceau cylindrique, se propageant dans un espace équipotentiel compris entre deux électrodes planes illimitées.

2. Nous admettrons que la densité de charge $-\rho$ demeure constante; ceci revient à supposer que la vitesse demeure égale à v_0, puisque le courant $-i = -\rho v$ est constant.

Nous pouvons alors nous ramener au problème purement statique du calcul du champ radial à la surface d'un cylindre C_0 de rayon R, uniformément chargé en volume avec la densité $-\rho$, et compris entre deux plans conducteurs indéfinis distants de l.

La méthode des images électriques nous conduit à remplacer ce système par le système équivalent

[1] E. E. Watson, *Phil. Mag.*, 3, 1927, 849.

de la figure 2, composé d'un cylindre de longueur illimitée, divisé en sections de longueur l, de charges alternativement positives et négatives; nous voulons calculer le champ en M à la surface du cylindre C_0.

II. — Établissement des formules.

A. Calcul du champ. — Soient $z'z$ l'axe du faisceau, O son point d'intersection avec l'électrode 1, $OxOy$ deux axes rectangulaires situés dans le plan de celle-ci, et $P(x, y, z)$ un point quelconque du volume C_0 (*fig.* 3).

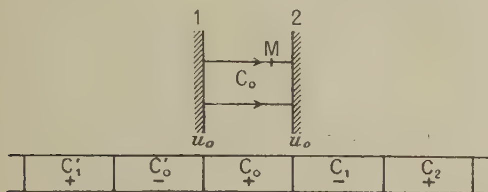


Fig. 2.

Au point $M(R, 0, z_0)$ situé sur la surface du cylindre d'axe $z'z$ et de rayon R, l'élément de volume $dx\,dy\,dz$ entourant le point P crée un champ dirigé suivant PM et dont la valeur algébrique comptée positive de P vers M est, en unités électrostatiques C.G.S. :

$$\frac{-\rho\,dx\,dy\,dz}{(R-x)^2+y^2+(z_0-z)^2}.$$

La composante radiale de ce champ est ici sa composante suivant Ox :

$$-dE_0 = \frac{-\rho\,dx\,dy\,dz}{(R-x)^2+y^2+(z_0-z)^2} \times \frac{R-x}{\sqrt{(R-x)^2+y^2+(z_0-z)^2}}.$$

Le champ créé en M par toutes les charges du volume C_0 a pour composante radiale $-E_0$ définie par :

$$E_0 = \rho \iiint_{C_0} \frac{(R-x)\,dx\,dy\,dz}{[(R-x)^2+y^2+(z_0-z)^2]^{\frac{3}{2}}}. \qquad (1)$$

En intégrant d'abord en x, nous obtenons :

$$E_0 = \rho \iint \left[\frac{1}{\sqrt{(R-x)^2+y^2+(z_0-z)^2}} \right]_{x=-\sqrt{R^2-y^2}}^{x=+\sqrt{R^2-y^2}} dy\,dz$$

$$= \rho \iint \left[\frac{1}{\sqrt{2R^2-2R\sqrt{R^2-y^2}+(z_0-z)^2}} - \frac{1}{\sqrt{2R^2+2R\sqrt{R^2-y^2}+(z_0-z)^2}} \right] dy\,dz.$$

L'intégration en z fournit alors :

$$E_0 = \rho \int_{-R}^{+R} \left[\operatorname{argsh} \frac{z-z_0}{\sqrt{2R^2-2R\sqrt{R^2-y^2}}} - \operatorname{argsh} \frac{z-z_0}{\sqrt{2R^2+2R\sqrt{R^2-y^2}}} \right]_{z=0}^{z=l} dy$$

$$= \rho \int_{-R}^{+R} \left[\operatorname{argsh} \frac{l-z_0}{\sqrt{2R^2-2R\sqrt{R^2-y^2}}} - \operatorname{argsh} \frac{l-z_0}{\sqrt{2R^2+2R\sqrt{R^2-y^2}}} \right] dy$$

$$+ \rho \int_{-R}^{+R} \left[\operatorname{argsh} \frac{z_0}{\sqrt{2R^2-2R\sqrt{R^2-y^2}}} - \operatorname{argsh} \frac{z_0}{\sqrt{2R^2+2R\sqrt{R^2-y^2}}} \right] dy.$$

Utilisons des variables réduites, en posant :

$$\frac{l}{R} = \alpha, \qquad \frac{y}{R} = u, \qquad \frac{z}{R} = \zeta$$

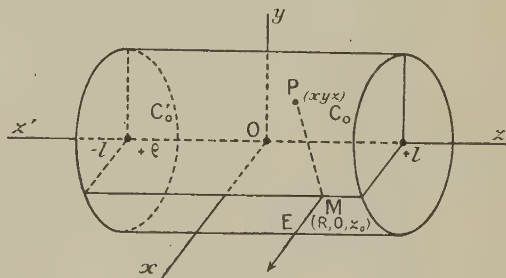


Fig. 3.

Compte tenu de la symétrie des intégrales précédentes, nous obtenons :

$$\frac{E_0}{R\rho} = 2 \int_0^1 \left[\operatorname{argsh} \frac{\alpha-\zeta}{\sqrt{2}\sqrt{1-\sqrt{1-u^2}}} - \operatorname{argsh} \frac{\alpha-\zeta}{\sqrt{2}\sqrt{1+\sqrt{1+u^2}}} \right] du$$

$$+ 2 \int_0^1 \left[\operatorname{argsh} \frac{\zeta}{\sqrt{2}\sqrt{1-\sqrt{1-u^2}}} - \operatorname{argsh} \frac{\zeta}{\sqrt{2}\sqrt{1+\sqrt{1-u^2}}} \right] du. \qquad (2)$$

Posons :

$$f(\zeta) = 4 \int_0^1 \left[\operatorname{argsh} \frac{\zeta}{\sqrt{2}\sqrt{1-\sqrt{1-u^2}}} - \operatorname{argsh} \frac{\zeta}{\sqrt{2}\sqrt{1+\sqrt{1-u^2}}} \right] du. \qquad (3)$$

Nous pouvons alors écrire :

$$\frac{E_0}{R\rho} = \frac{1}{2} \{ f(\zeta) + f(\alpha-\zeta) \}. \qquad (4)$$

Nous obtiendrons l'expression de la composante radiale du champ créé en M par les charges du

volume C'_0 en remplaçant dans l'équation (2), E_0 par E'_0, $-\rho$ par $+\rho$ et ζ par $-\zeta$.

D'où :

$$\frac{E'_0}{R_\rho} = -\frac{1}{2}\{f(\zeta) - f(\alpha+\zeta)\}. \qquad (5)$$

On montrerait de même que les composantes radiales $-E_n$ et $-E'_n$ des champs dus aux volumes C_n et C'_n sont définies respectivement par :

$$\frac{E_n}{R_\rho} = -\frac{(-1)^n}{2}\{f[n\alpha-\zeta] - f[(n+1)\alpha-\zeta]\} \qquad (6)$$

et

$$\frac{E'_n}{R_\rho} = \frac{(-1)^n}{2}\{f[n\alpha+\zeta] - f[(n+1)\alpha+\zeta]\}. \qquad (7)$$

La composante radiale E du champ total est donc définie par :

$$\begin{aligned}\frac{E}{R_\rho} = {} & \frac{f(\zeta)+f(\alpha-\zeta)}{2} + \frac{f(\zeta)-f(\alpha+\zeta)}{2} \\ & + \frac{f(\alpha-\zeta)-f(2\alpha-\zeta)}{2} - \frac{f(\alpha+\zeta)-f(2\alpha+\zeta)}{2} \\ & + \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ & - (-1)^n \frac{f(n\alpha-\zeta)-f((n+1)\alpha-\zeta)}{2} \\ & + (-1)^n \frac{f(n\alpha+\zeta)-f((n+1)\alpha+\zeta)}{2} + \ldots\end{aligned} \qquad (8)$$

Avant d'étudier cette serie, il nous est utile de préciser quelques propriétés de la fonction $f(\zeta)$.

Nous avons déterminé les valeurs de cette fonction pour diverses valeurs de ζ par calcul graphique. La fonction à intégrer devient infinie pour $u = 0$, par suite de la présence du terme

$$\operatorname{argsh} \frac{\zeta}{\sqrt{2}\sqrt{1-\sqrt{1-u^2}}}.$$

Pour évaluer l'aire correspondant à un petit intervalle, nous avons remplacé dans l'intégrale, $\operatorname{arg\,sh} \frac{\zeta}{\sqrt{2}\sqrt{1-\sqrt{1-u^2}}}$ par l'infiniment grand équivalent : $\operatorname{Log} \frac{2\zeta}{u}$,

et $\operatorname{arg\,sh} \frac{\zeta}{\sqrt{2}\sqrt{1+\sqrt{1-u^2}}}$ par sa valeur limite $\operatorname{arg\,sh} \frac{\zeta}{2}$.

D'où :

$$\begin{aligned}\int_0^\varepsilon \Bigg[& \operatorname{argsh} \frac{\zeta}{\sqrt{2}\sqrt{1-\sqrt{1-u^2}}} - \operatorname{argsh} \frac{\zeta}{\sqrt{2}\sqrt{1+\sqrt{1-u^2}}} \Bigg] du \\ & = \int_0^\varepsilon \operatorname{Log} \frac{2\zeta}{u}\, du - \varepsilon \operatorname{argsh} \frac{\zeta}{2} \\ & = \left[u\left(\operatorname{Log} \cdot \frac{2\zeta}{u} + 1\right)\right]_0^\varepsilon - \varepsilon \operatorname{argsh} \frac{\zeta}{2} \\ & = \varepsilon \left[\operatorname{Log} \cdot \frac{2\zeta}{\varepsilon} + 1 - \operatorname{argsh} \frac{\zeta}{2}\right]\end{aligned}$$

Le résultat de ces calculs est représenté par les Tableaux I et II et par la courbe de la figure 4.

Tableau I.

Valeurs de $f(\zeta)$.

ζ.	0.	0,1.	0,2.	0,3.	0,4.	0,5.	0,6.	0,7.	0,8.	0,9.
0.........	0	1,35	2,16	2,75	3,24	3,64	3,95	4,20	4,42	4,62
1.........	4,80	4,94	5,07	5,18	5,29	5,38	5,45	5,52	5,59	5,64
2.........	5,69	5,724	5,758	5,792	5,826	5,860	5,888	5,917	5,945	5,973
3.........	5,982	5,996	6,011	6,025	6,040	6,054	6,064	6,074	6,084	6,093
4.........	6,103	6,110	6,117	6,124	6,131	6,138	6,143	6,148	6,154	6,159
5.........	6,164	6,168	6,172	6,177	6,181	6,185	6,188	6,191	6,194	6,197
6.........	6,200	6,202	6,204	6,207	6,209	6,211	6,213	6,215	6,217	6,219
7.........	6,221	6,223	6,224	6,226	6,227	6,229	6,230	6,231	6,233	6,234
8.........	6,235	6,236	6,237	6,238	6,239	6,240	6,241	6,242	6,243	6,244
9.........	6,245	6,246	6,247	6,247	6,248	6,249	6,250	6,250	6,251	6,251
10.........	6,252									

TABLEAU II.

Valeurs de $f(\zeta)$ (suite).

ζ.	0.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
10.........	6,252	6,257	6,261	6,264	6,267	6,269	6,271	6,272	6,273	6,274
20.........	6,275	6,276	6,276	6,277	6,278	6,278	6,278	6,279	6,279	6,279
30.........	6,280	6,280	6,280	6,280	6,280	6,280	6,281	6,281	6,281	6,281
40.........	6,281	6,281	6,281	6,281	6,281	6,281	6,282	6,282	6,282	6,282
50.........	6,282	6,282	6,282	6,282	6,282	6,282	6,282	6,282	6,282 etc., jusqu'à 80	6,282
80.........	6,283									

Le coefficient angulaire en un point de la courbe a pour valeur :

$$f'(\zeta) = 4\int_0^1 \left[\frac{1}{\sqrt{\zeta^2 + 2\left(1 - \sqrt{1-u^2}\right)}} - \frac{1}{\sqrt{\zeta^2 + 2\left(1 + \sqrt{1-u^2}\right)}} \right] du.$$

L'examen de cette intégrale montre que $f'(\zeta)$ augmente indéfiniment quand ζ tend vers zéro et peut, au voisinage de $\zeta = 0$ être représenté par un développement de la forme :

$$f'(\zeta) = 4 \operatorname{Log} \frac{1}{\zeta} + a_0 + a_1\zeta + a_2\zeta^2 + \ldots.$$

On en déduit

$$f''(\zeta) = \frac{-4}{\zeta} + a_1 + 2a_2\zeta + \ldots$$

et le rayon de courbure à l'origine :

$$\lim \left[\frac{(1+f'^2)^{\frac{3}{2}}}{(f'')} \right] = \lim \left[\frac{\left(1 + \frac{1}{16} \operatorname{Log}^2 \frac{1}{\zeta}\right)^{\frac{3}{2}}}{\frac{4}{\zeta}} \right] = 0.$$

Par intégration, on obtient également le développement de $f(\zeta)$ au voisinage de l'origine :

$$f(\zeta) = 4\zeta \operatorname{Log} \frac{1}{\zeta} + (a_0 + 4)\zeta + a_1 \frac{\zeta^2}{2} + \ldots.$$

Pour des valeurs élevées de la variable, $f(\zeta)$ peut être représentée par un développement asymptotique; on part du développement asymptotique, valable pour $x > 0$:

$$\begin{aligned}
\operatorname{argsh} x &= \operatorname{Log}\left[x + \sqrt{x^2+1}\right] \\
&= \operatorname{Log} 2x + \operatorname{Log}\left[\frac{1}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{1 + \frac{1}{x^2}}\right] \\
&= \operatorname{Log} 2x + \frac{1}{4x^2} - \frac{3}{2^5 x^4} + \frac{10}{3 \cdot 2^6 x^6} - \frac{101}{3 \cdot 2^{10} x^8} + \ldots
\end{aligned}$$

En portant, dans l'intégrale (3) et en intégrant terme à terme, nous obtenons :

$$f(\zeta) = 2\pi - \frac{\pi}{\zeta^2} + \frac{3\pi}{2\zeta^4} - \frac{5^2\pi}{2^3\zeta^6} + \frac{707\pi}{3 \cdot 2^5 \zeta^8} - \ldots, \quad (9)$$

développement qui montre l'existence de l'asymptote d'ordonnée 2π quand ζ augmente indéfiniment et permet de calculer les valeurs de $f(\zeta)$ pour les valeurs élevées de la variable.

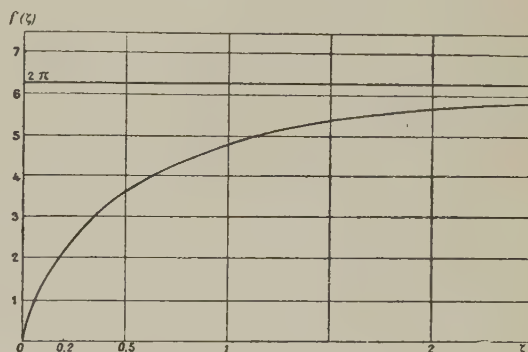


Fig. 4.

Revenant alors à la série (8), nous pouvons écrire la somme de ses n premiers termes sous la forme

$$\begin{aligned}
S_n = f(\zeta) & \\
- & \left\{ f(\alpha + \zeta) - f(\alpha - \zeta) \right\} \\
+ & \left\{ f(2\alpha + \zeta) - f(2\alpha - \zeta) \right\} + \ldots \\
+ (-1)^n & \left\{ f(n\alpha + \zeta) - f(n\alpha - \zeta) \right\} \\
- (-1)^n & \left\{ \frac{f\left((n+1)\alpha + \zeta\right) - f\left((n+1)\alpha - \zeta\right)}{2} \right\} \quad (10)
\end{aligned}$$

L'existence de l'asymptote qui vient d'être

signalée montre que le dernier terme de la somme (10) tend vers zéro quand n tend vers l'infini.

La somme S_n a donc même limite que la série de terme général :

$$(-1)^n \{ f(n\alpha+\zeta) - f(n\alpha-\zeta) \}.$$

D'où l'expression du champ :

$$\begin{aligned} \varphi_\alpha(\zeta) = \frac{E}{R\rho} &= f(\zeta) - \{ f(\alpha+\zeta) - f(\alpha-\zeta) \} \\ &+ \{ f(2\alpha+\zeta) - f(2\alpha-\zeta) \} + \ldots \\ &+ (-1)^n \{ f(n\alpha+\zeta) - f(n\alpha-\zeta) \} + \ldots \end{aligned} \quad (11)$$

En utilisant l'expression asymptotique de $f(\zeta)$, il est facile de constater que le terme général de cette série est équivalent, en valeur absolue à $\frac{4\pi\zeta}{n^3\alpha^3}$, ce qui montre que la série est absolument convergente.

De plus, la forme même de la courbe $f(\zeta)$ montre que cette série est alternée et que ses termes décroissent régulièrement en valeur absolue à partir du deuxième, ce qui permet d'affirmer que l'erreur commise dans le calcul de la somme en s'arrêtant à un certain terme, est inférieure en valeur absolue au premier terme négligé.

La série (11) permet de déterminer la variation du champ le long du faisceau (c'est-à-dire quand ζ varie) pour diverses valeurs du rapport $\alpha = \frac{l}{R}$.

Tableau III.

Valeurs de $\varphi_\alpha(\zeta)$.

α = 0.	0.5.	1.	1,5	2.	2,5.	3.	3,5.	4.	4,5.	5.	7.	10.	20.	ζ/α
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0,498	1,11	1,52	2,01	2,32	2,66	2,93	3,18	3,40	3,60	4,18	4,79	5,70	0,1
0	0,835	1,64	2,30	2,92	3,38	3,74	4,05	4,28	4,60	4,72	5,25	5,67	6,15	0,2
0	1,02	1,95	2,77	3,42	3,91	4,36	4,60	4,87	5,08	5,24	5,65	5,94	6,20	0,3
0	1,11	2,23	3,02	3,64	4,20	4,61	4,91	5,12	5,33	5,48	5,83	6,04	6,24	0,4
0	1,13	2,25	3,07	3,74	4,26	4,71	5,00	5,23	5,34	5,51	5,87	6,07	6,26	0,5

La distribution du champ étant évidemment symétrique par rapport au plan équidistant des électrodes, il suffit pour chaque valeur de α, de calculer $\frac{E}{R\rho}$ quand ζ varie de zéro à $\frac{\alpha}{2}$.

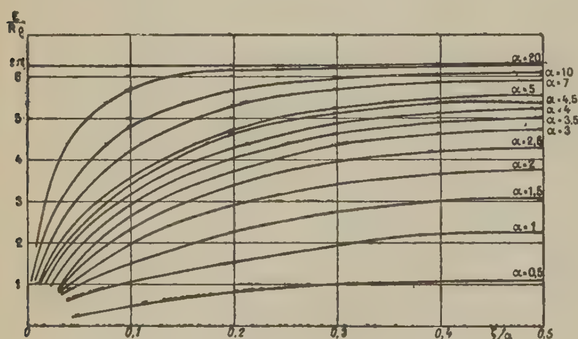


Fig. 5.

Si α est suffisamment grand, la série (11) se réduit pratiquement à son premier terme. Or $f(\zeta)$ atteint sa valeur limite 2π à $1/200^e$ près, dès que ζ dépasse 10. Si l'intervalle 0, $\frac{\alpha}{2}$ est grand vis-à-vis de 10, $f(\zeta)$ est presque constamment égale à 2π, à la précision indiquée. En d'autres termes, en un point suffisamment éloigné des deux électrodes, on peut considérer que le champ E est constant et égal à $2\pi R\rho$; c'est la solution donnée par Watson [1] qui n'en a d'ailleurs pas précisé les limitations.

Les résultats de nos calculs sont rassemblés dans le Tableau III et traduits par les courbes de la figure 5.

Pour faciliter la comparaison de ces diverses courbes entre elles, on a porté en abscisse, non pas ζ, mais $\frac{\zeta}{\alpha} = \frac{z}{l}$.

B. Détermination de la trajectoire d'un électron périphérique. — L'équation du mouvement longitudinal de l'électron est :

$$Z = v_0 t$$

(1) E. E. Watson, *loc. cit.*

ou :

$$\zeta = \frac{v_0}{R} t, \qquad (12)$$

tandis que celle de son mouvement radial est :

$$\frac{d^2 x}{dt^2} = \frac{e}{m} E = \frac{e}{m} \rho R \varphi_\alpha(\zeta).$$

Désignons par ξ l'augmentation relative $\frac{x - R}{R}$ du rayon.

L'équation précédente peut s'écrire :

$$\frac{d^2 \xi}{dt^2} = \frac{e}{m} \rho \varphi_\alpha(\zeta). \qquad (13)$$

On en déduit, par intégration, l'équation de la vitesse :

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{e}{m} \rho \int_0^t \varphi_\alpha(\zeta)\, dt = \frac{e}{m} \rho \frac{R}{v_0} \int_0^\zeta \varphi_\alpha(\zeta)\, d\zeta. \qquad (14)$$

Une deuxième intégration fournit l'équation de la trajectoire :

$$\xi = \frac{e}{m} \rho \frac{R^2}{v_0^2} \int_0 dw \int_0^w \varphi_\alpha(u)\, du.$$

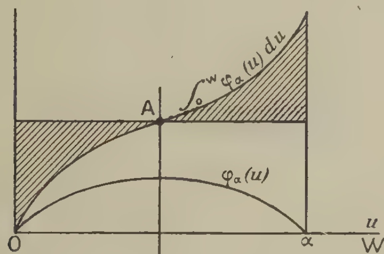


Fig. 6.

En introduisant, dans cette équation, la densité de courant i et la tension d'accélération $\mathcal{U}_0 = \frac{m v_0^2}{2e}$, nous obtenons :

$$\xi = \frac{R^2 i}{2\sqrt{\frac{2e}{m}}\, \mathcal{U}_0^{\frac{3}{2}}} \int_0^\zeta dw \int_0^w \varphi_\alpha(u)\, du.$$

En particulier, l'augmentation relative du rayon au niveau de la deuxième électrode est :

$$\boxed{\xi_\alpha = \frac{R^2 i}{2\sqrt{\frac{2e}{m}}\, \mathcal{U}_0^{\frac{3}{2}}} \Psi(\alpha),} \qquad (15)$$

si l'on pose :

$$\Psi(\alpha) = \int_0^\alpha dw \int_0^w \varphi_\alpha(u)\, du.$$

La fonction $\Psi(\alpha)$ se déduit numériquement des fonctions $\varphi_\alpha(u)$ par calcul d'aires. La symétrie des courbes, indiquée sur la figure 6, prouve d'ailleurs l'égalité des aires hachurées; d'où l'on déduit la relation :

$$\boxed{\Psi(\alpha) = \alpha \int_0^{\frac{\alpha}{2}} \varphi_\alpha(u)\, du,} \qquad (16)$$

ce qui permet de n'avoir à calculer qu'une aire au lieu de deux pour chaque valeur de α.

Tableau IV.

Valeurs de $\Psi(\alpha)$.

α.	Ψ(α).	α.	Ψ(α).	α.	Ψ(α).
0	0	2	5,68	6	85,68
0,1	0,00085	2,1	6,48	6,4	99,12
0,2	0,0046	2,2	7,36	6,8	113,75
0,3	0,022	2,3	8,25	7	121,5
0,4	0,053	2,4	9,22	7,2	129
0,5	0,102	2,5	10,19	8	164
0,6	0,176	2,8	13,64	9	211
0,7	0,280	3	16,29	10	266
0,8	0,411	3,2	19,15	11	324
0,9	0,58	3,5	23,64	12	390
1	0,79	3,6	25,66	13	461
1,1	1,04	4	33,12	14	539
1,2	1,34	4,4	41,43	15	623
1,3	1,69	4,5	43,94	16	717
1,4	2,10	4,8	51,15	17	815
1,5	2,54	5	56,25	18	920
1,6	3,05	5,2	61,65	19	1036
1,7	3,86	5,6	73,07	20	1156
1,8	4,24	6	85,68		
1,9	4,94				

L'application de la formule (16) a conduit au Tableau IV et à la courbe de la figure 7.

Remarques. — 1° L'équation (15) peut s'écrire,

en faisant intervenir le courant total $I = \pi R^2 i$:

$$\xi_\alpha = \frac{1}{2\pi\sqrt{\frac{2e}{m}}\,\mathfrak{U}_0^{\frac{3}{2}}}\Psi(\alpha); \tag{17}$$

2° Dans le cas, déjà mentionné (Watson) où l'on suppose que α est grand devant l'unité, l'expression de $\varphi_\alpha(u)$ se réduit à 2π et l'on obtient pour Ψ l'expression asymptotique :

$$\Psi(\alpha) = \pi\alpha^2.$$

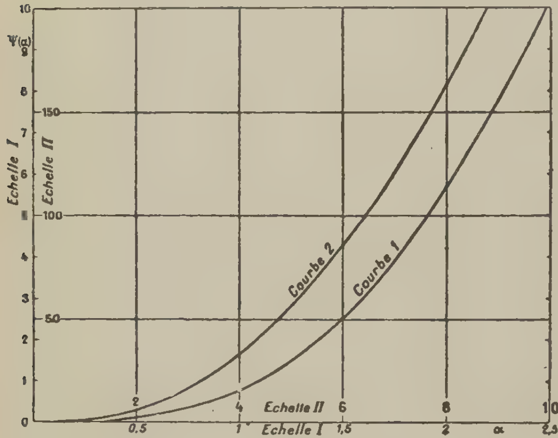


Fig. 7.

Pour comparer cette formule à la formule exacte (15), nous avons déterminé la variation de

$$\frac{\Psi(\alpha)}{\pi\alpha^2} = \frac{1}{\pi\alpha}\int_0^{\frac{\alpha}{2}} \varphi_\alpha(u)\,\mathrm{d}u$$

en fonction de α. Les résultats sont traduits par la courbe de la figure 8.

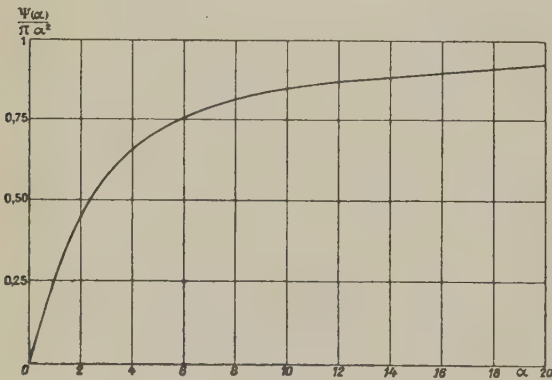


Fig. 8.

On constate, par exemple, que, pour $\alpha = 1$, la formule asymptotique donne un résultat quatre fois trop grand et que, pour $\alpha = 20$, le résultat est encore majoré de 8 pour 100.

RÉSUMÉ DES FORMULES :

$$\boxed{\left(\alpha = \frac{l}{R},\ \xi = \frac{\Delta R}{R}\right).}$$

Unités électrostatiques C. G. S. :

Formule générale :

$$\xi = \frac{R^2 i}{2\sqrt{\frac{2e}{m}}\,\mathfrak{U}_0^{\frac{3}{2}}}\Psi(\alpha) = \frac{I}{2\pi\sqrt{\frac{2e}{m}}\,\mathfrak{U}_0^{\frac{3}{2}}}\Psi(\alpha). \tag{15}$$

Formule asymptotique :

$$\xi = \frac{\pi R^2 i}{2\sqrt{\frac{2e}{m}}\,\mathfrak{U}_0^{\frac{3}{2}}}\alpha^2 = \frac{\pi i}{2\sqrt{\frac{2e}{m}}\,\mathfrak{U}_0^{\frac{3}{2}}}l^2 = \frac{I\alpha^2}{2\sqrt{\frac{2e}{m}}\,\mathfrak{U}_0^{\frac{3}{2}}}. \tag{17}$$

Unités pratiques électriques. Longueurs en cm :

Formule générale

$$\xi = 0{,}76.10^3\frac{R^2 i}{\mathfrak{U}_0^{\frac{3}{2}}}\Psi(\alpha) = 2{,}4.10^2\frac{I}{\mathfrak{U}_0^{\frac{3}{2}}}\Psi(\alpha). \tag{18}$$

Formule asymptotique (valable à 8 pour 100 près à partir de $\alpha = 20$)

$$\xi = 2{,}4.10^3\frac{i}{\mathfrak{U}_0^{\frac{3}{2}}}l^2 = 0{,}76.10^3\frac{I\alpha^2}{\mathfrak{U}_0^{\frac{3}{2}}}. \tag{19}$$

Le tableau des valeurs numériques de $\Psi(\alpha)$ est le tableau IV.

III. — Limites de validité.

Le calcul précédent suppose que l'augmentation relative du diamètre d du faisceau est faible.

Il n'est donc valable qu'avec la restriction :

$$\frac{R^2 i\Psi(\alpha)}{2\sqrt{\frac{2e}{m}}\,\mathfrak{U}_0^{\frac{3}{2}}} \ll 1 \quad \text{ou} \quad \boxed{i \ll \frac{2\sqrt{\frac{2e}{m}}\,\mathfrak{U}_0^{\frac{2}{2}}}{R^2\Psi(\alpha)}.} \tag{20}$$

Il suppose également que la vitesse v des électrons reste constante entre les deux électrodes. Or, la présence des charges électroniques a pour effet non seulement de créer le champ radial qui vient d'être étudié, mais aussi un champ longitudinal $-E_z$. La présence de ce champ confère aux électrons une accélération.

Soit t la durée de transit entre o et un point M de cote Z (*fig.* 9). Négligeons, dans cette étude, l'effet de bord, c'est-à-dire supposons E_z constant dans toute la section droite du faisceau.

L'application du théorème de Gauss fournit alors (en unités électrostatiques) :

$$\frac{\mathrm{d}E_z}{\mathrm{d}z} = 4\pi\rho. \qquad \text{D'où :}\ \frac{\mathrm{d}E_z}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}E_z}{\mathrm{d}z}\frac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}t} = 4\pi\rho v = 4\pi i.$$

Dans notre hypothèse, i étant constant, on tire,

de l'équation précédente,

$$E_z = E_0 + 4\pi i t,$$

— E_0 représentant le champ longitudinal au voisinage de l'électrode 1.

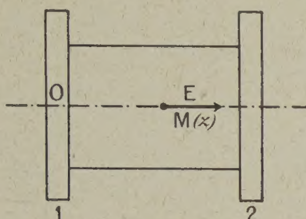


Fig. 9.

L'équation du mouvement longitudinal des électrons s'écrit alors :

$$\frac{dv}{dt} = \frac{e}{m} E_z = \frac{e}{m}[E_0 + 4\pi i t],$$

d'où : $$v = v_0 + \frac{e}{m}[E_0 t + 2\pi i t^2].$$

La constance de v suppose donc la condition :

$$\boxed{\frac{e}{m}[E_0 t + 2\pi i t^2] \ll v_0.} \qquad (21)$$

Dans cette hypothèse :

$$v = v_0 \quad \text{et} \quad z = v_0 t.$$

D'autre part, la différence de potentiel $\mathcal{U} = \mathcal{U}_m - \mathcal{U}_0$ est définie par : $\frac{d\mathcal{U}}{dz} = E_z$.

D'où : $$\frac{d\mathcal{U}}{dt} = \frac{d\mathcal{U}}{dz}\frac{dz}{dt} = v_0 E_z = v_0[E_0 + 4\pi i t]$$

et $$\mathcal{U} = v_0[E_0 t + 2\pi i t^2] = E_0 z + 2\pi i \frac{z^2}{v_0}.$$

Les électrodes (1) et (2) étant au même potentiel, $\mathcal{U}$ est nul pour $z = l$. D'où :

$$E_0 = -2\pi i \frac{l}{v_0}.$$

La condition (21) s'écrit donc :

$$2\pi i \frac{et}{m}\left[\frac{l}{v_0} - t\right] \ll v_0.$$

La quantité qui figure au premier membre atteint son maximum pour : $t = \frac{l}{2 v_0}$, ce maximum étant :

$$\pi i \frac{e}{m}\frac{l^2}{2 v_0^2}.$$

La condition (21) fournit donc :

$$i \ll \frac{v_0^3}{\frac{\pi}{2}\frac{e}{m} l^2},$$

ou encore :

$$\boxed{i \ll \frac{4}{\pi}\sqrt{\frac{2e}{m}}\frac{\mathcal{U}_0^{\frac{3}{2}}}{l^2}.} \qquad (22)$$

Soient i_2 le deuxième membre de cette inégalité et i_1 la borne imposée par la condition (20) :

$$\frac{i_1}{i_2} = \frac{\pi\alpha^2}{2\Psi(\alpha)},$$

$\Psi(\alpha)$ étant inférieur ou égal à $\pi\alpha^2$, $\frac{i_1}{i_2}$ est supérieur ou égal à 1/2. La condition (22) est donc généralement plus restrictive que (20) ou, tout au moins, à peu près équivalente. Elle peut encore s'écrire :

$$\boxed{I \ll 4\sqrt{\frac{2e}{m}}\frac{\mathcal{U}_0^{\frac{3}{2}}}{\alpha^2}.} \qquad (23)$$

En précisant les unités, elle s'écrit :

$$\boxed{i_{a/\text{cm}^2} \ll 0{,}83.10^{-3}\frac{\mathcal{U}_0^{\frac{3}{2}}}{l^2\ \text{cm}}\ \text{volts}.} \qquad (24)$$

ou

$$\boxed{I_a \ll 2{,}6.10^{-3}\frac{\mathcal{U}_0^{\frac{3}{2}}}{\alpha^2}\ \text{volts}.} \qquad (25)$$

Remarque. — Si le courant électronique est produit à l'aide d'une cathode et d'une électrode portée au potentiel $\mathcal{U}_0$ et située à la distance d

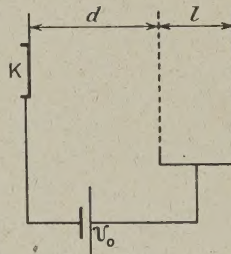


Fig. 10.

de celle-ci (*fig.* 10), son expression, dans le cas de la limitation par charge d'espace, est

$$i_{a/\text{cm}^2} = 2{,}34.10^{-6}\frac{\mathcal{U}_0^{\frac{3}{2}}\ \text{volts}}{d^2\ \text{cm}}, \qquad (26)$$

et la condition (24) s'exprime simplement par

$$\frac{l}{d} \ll 19.$$

Manuscrit reçu le 27 décembre 1943.

MESURE POLARIMÉTRIQUE DE LA SURFACE DE LA SILICE

Par Mme F. BALMA-PERRIER.

Laboratoire de Physique. Enseignement. Faculté des sciences de Paris et Faculté des sciences de Montpellier.

Sommaire. — La vitesse de mutarotation d'une solution aqueuse des mélanges d'acide tartrique et de fluorure d'antimoine en présence de silice est proportionnelle à la surface de la silice. On utilise cette propriété à la détermination de la surface d'une poudre de silice précipitée dont l'action est comparée à celle d'échantillons de silice de surface connue.

Ce travail fait suite à ceux que M. Darmois a effectués en collaboration avec Yen Ki Heng et A. Violet [1], sur la mesure polarimétrique de la résistance des verres à l'attaque par le fluor. Une solution aqueuse des mélanges d'acide tartrique et de fluorure d'antimoine est mise au contact de la silice. L'attaque de la silice par le fluor libère de l'antimoine qui, avec l'acide tartrique, donne naissance à un complexe très actif. La vitesse d'attaque de la silice est donnée par la vitesse de mutarotation observée au polarimètre. Les travaux précédents ayant montré que la vitesse d'attaque était proportionnelle à la surface, on utilise ici la mesure polarimétrique de cette vitesse pour calculer la surface d'une poudre de silice précipitée.

Mode opératoire. — Tous les récipients contenant les solutions ainsi que le tube polarimétrique sont en duroïd, matière inattaquable par le fluor; les galets du tube polarimétrique sont en plexiglass, verre organique inattaquable et dépourvu de biréfringence.

La vitesse d'attaque étant beaucoup influencée par la température, toutes les expériences ont été faites à température maintenue constante, à un demi-degré près, dans un thermostat.

Les solutions aqueuses, renfermant toutes un mélange demi-moléculaire d'acide tartrique et de fluorure d'antimoine, préalablement portées à la température voulue, sont mises au contact de la silice pendant un temps déterminé et les surfaces d'attaque sont constamment maintenues en contact par un brassage régulier des récipients à l'intérieur du thermostat.

Après filtration rapide, le pouvoir rotatoire des solutions est déterminé dans un tube de 20 cm pour la raie verte du mercure. Chaque mesure de pouvoir rotatoire nécessite la préparation d'une nouvelle solution.

Le pouvoir rotatoire varie de 4°,50 (pouvoir rotatoire de l'acide tartrique en présence de fluorure d'antimoine) à 21°,50 (pouvoir rotatoire de l'acide antimonio-tartrique).

Les courbes représentant $\log(\alpha_\infty - \alpha_t)$ en fonction du temps sont des droites dont la pente mesure la vitesse d'attaque avec une unité arbitraire.

Les expériences ont porté sur :

1° Des baguettes de silice fondue transparente dont les dimensions moyennes sont : diamètre, 2 mm; longueur, 15 mm et surface totale, 430 cm².

2° De la silice pulvérulente obtenue en triturant les baguettes précédentes dans un mortier métallique; la poudre obtenue au tamis n° 150 étant lavée à Cl H, au mélange sulfochromique et à l'eau distillée, puis séchée à l'étude.

3° De la silice précipitée préparée suivant deux méthodes différentes :

a. Précipitation par Cl H d'une solution de silicate pur obtenue par fusion alcaline de quartz pur.

b. Par action de l'eau sur le fluorure de silicium.

Dans les deux cas la silice a été bien lavée à l'eau distillée, calcinée à 800° au four électrique, broyée dans un mortier en agate, lavée, calcinée à nouveau et refroidie dans une atmosphère débarrassée de vapeur d'eau par la présence de Cl^2Ca.

La densité de la poudre obtenue est 2,2 environ.

Tous les échantillons de silice étudiés sont mis au contact de 25 cm³ d'une solution demi-moléculaire du mélange acide tartrique et fluorure d'antimoine maintenue à 30°.

Résultats obtenus. — 1° Baguettes $S = 430$ cm² mesurées au palmer.

t.	α_t.	$\alpha_\infty - \alpha_t$.	$\log(\alpha_\infty - \alpha_t)$.
h	°	°	
0.......	4,30	17	1,2304
3.30....	5,20	16,30	1,2122
5.30....	6	15,50	1,1903
7.30....	6,40	15,10	1,1790
22.......	9,39	12,11	1,0831
29.......	10,28	11,22	1,0500

2° 1 g, 5 de silice obtenue par trituration des baguettes précédentes.

t.	α_t.	$\alpha_\infty - \alpha_t$.	$\log(\alpha_\infty - \alpha_t)$.
h	o	o	
0........	4,50	17	1,2304
3........	7,04	14,46	1,1602
6........	9,10	12,40	1,0934
9........	10,54	10,96	1,0398
10........	11,50	10	1
t_∞........	21,50	-	-

3° 0 g, 5 de silice obtenue par précipitation de silicate pur.

t.	α_t.	$\alpha_\infty - \alpha_t$.	$\log(\alpha_\infty - \alpha_t)$.
h	o	o	
0........	4,50	17	1,2304
1........	11,38	10,12	1,0052
1.40.....	14,88	6,62	0,820
2.20.....	17,02	4,48	0,651
3........	17,93	3,57	0,5567
t_∞........	21,50	-	-

4° 0 g, 5 de silice obtenue par action de l'eau sur Si F⁴.

t.	α_t.	$\alpha_\infty - \alpha_t$.	$\log(\alpha_\infty - \alpha_t)$.
	o	o	
0........	4,50	17	1,2304
10........	15,03	6,47	0,8109
18........	18,46	3,04	0,4829
t_∞........	21,50	-	-

5° 0 g, 5 de silice préparée comme 4°.

t.	α_t.	$\alpha_\infty - \alpha_t$.	$\log(\alpha_\infty - \alpha_t)$.
	o	o	
0........	4,50	17	1,2304
14........	14,10	6,90	0,8388
20........	16,85	4,65	0,6674
30........	18,65	2,83	0,4518
t_∞........	21,50	-	-

Le rapport des pentes des courbes (2) et (1) étant $\frac{225}{64}$, la surface de 1 g, 5 de silice (2) est

$$\frac{430 \times 225}{64} \# 1500 \text{ cm}^2,$$

d'où pour 1 g environ 1000 cm².

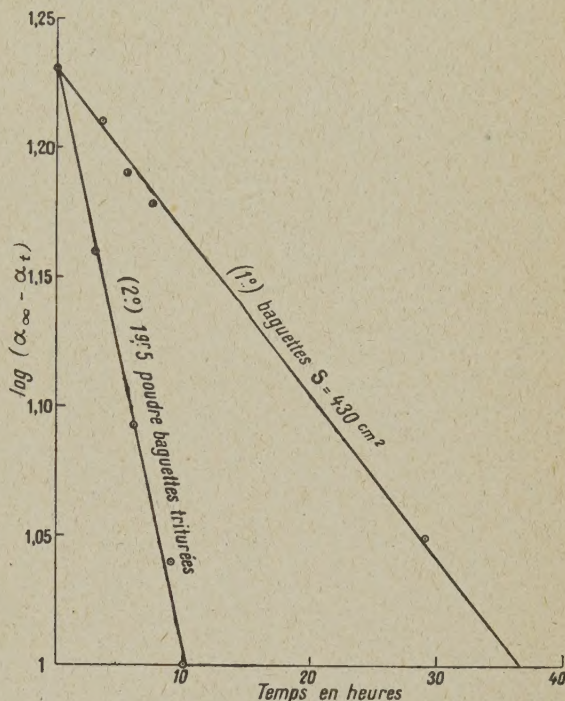


Fig. 1.

De même la comparaison des courbes (2'), (3), (4) et (5) donne pour mesure de la surface de 1 g des silices

N° 3......	30 800 cm²
N° 4......	346 000 »
N° 5......	191 000 »

Vérification. — Des expériences de vérifications assez grossières ont été faites :

1° Vérification à l'aide d'un microscope de la mesure de la surface de la silice provenant de la trituration des baguettes. En assimilant ces grains de silice à des sphères, dont le diamètre moyen mesuré au microscope est 0 mm, 02, la densité étant 2,2, on obtient pour la surface de 1 g environ 1300 cm².

2° Vérification colorimétrique [2] [3] : baguettes et silice en poudre sont lavées, calcinées, refroidies pendant quelques heures dans une atmosphère desséchée par Cl^2Ca, portées à 25°, agitées dans un ballon de silice avec 20 cm³ d'une solution de fuchsine-diamant renfermant $\frac{5}{300}$ mmg au litre et

préalablement portée à 25°. Les solutions après repos de 24 h ont été comparées au colorimètre Duboscq à la solution primitive. En désignant par h_0 la hauteur de la colonne de solution primitive qui fait équilibre à la hauteur h de solution décolorée par la silice, C_0 et C les concentrations correspondantes, v le volume de liquide décoloré, on a à égalité de teintes

$$\frac{C}{C_0} = \frac{h_0}{h}.$$

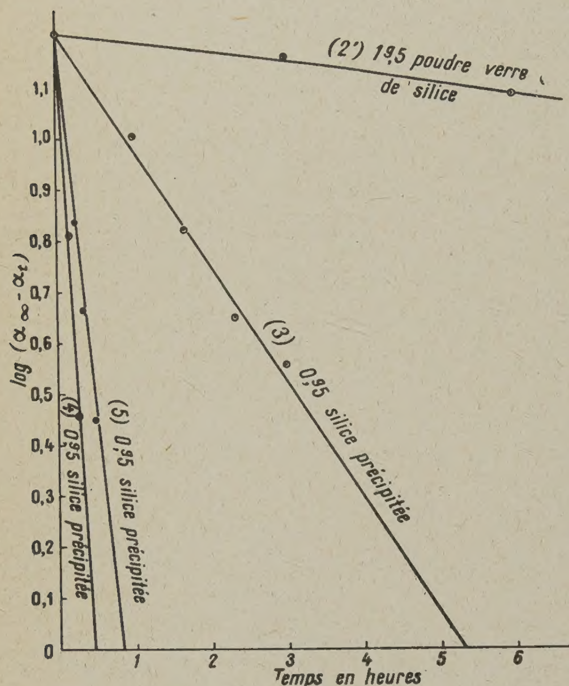


Fig. 2.

Le nombre de molécules adsorbées $(C_0 - C)\,v$ étant proportionnel à S, surface adsorbante, on déduit

$$S = K\frac{h - h_0}{h},$$

K étant une constante

$$\frac{S'}{S} = \frac{\dfrac{h' - h'_0}{h'}}{\dfrac{h - h_0}{h}};$$

S, surface connue des baguettes $= 430$ cm², on a obtenu pour la surface S' de 1 g de silice en poudre n° 2

$$h_0 = 17, \quad h = 18, \quad \frac{h - h_0}{h} = \frac{1}{17};$$

$$h'_0 = 14, \quad h' = 15,5, \quad \frac{h' - h'_0}{h'_0} = \frac{1,5}{14};$$

$$S' = \frac{430 \times 1,5 \times 17}{14} \# 780 \text{ cm}^2.$$

La mesure polarimétrique avait donné 1000 cm² et la mesure microscopique 1300 cm².

Une vérification colorimétrique a également été faite pour la silice précipitée n° 3.

On a obtenu pour la surface S'' de 0 g, 1 de cette silice comparée à celle de 430 cm² des baguettes

$$h_0 = 17, \quad h = 18, \quad \frac{h - h_0}{h_0} = \frac{1}{17};$$

$$h'_0 = 18, \quad h' = 28, \quad \frac{h' - h'_0}{h'_0} = \frac{10}{28},$$

d'où la surface de 1 g de silice n° 3 26 000 cm² environ.

La mesure polarimétrique avait donné 30 800 cm².

Conclusion. — La mesure polarimétrique de la surface de la silice montre que la surface de la silice précipitée est de beaucoup supérieure à celle de la silice provenant du verre de silice pilé. D'autre part la surface de la silice précipitée varie beaucoup avec le mode de préparation.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à M. le Professeur Darmois, qui a dirigé mes travaux, et à M. le Professeur Reboul, qui a mis son laboratoire à ma disposition et qui m'a aidée de ses conseils.

Manuscrit reçu le 21 décembre 1943.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] E. Darmois, Yen Ki Heng et A. Violet, *Mesure polarimétrique de la résistance des verres à l'attaque par le fluor* [*Bulletin de la Société française de Physique* 1934, p. 169 S (livre jubilaire de Marcel Brillouin)].
[2] Von Fr. Schelte, *Ueber adsorption. Phys. Ch.*, 1925.
[3] Schmidt et Durau, *Zeits. Phys. Chem.*, 1924.

Le Gérant : Maurice Blondin. 119795 Imp. Gauthier-Villars, 55, quai des Grands-Augustins, Paris. — 1944.